

DOCKET NO.: HENK-0069/H 4842

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re Application of:
Wolfgang Gawrisch, et al.

Confirmation No.: 1188

Application No.: 10/826,611

Group Art Unit: 1713

Filed: April 16, 2004

Examiner: To Be Assigned

For: Copolymers Containing Fluorine, Method For The Production And Use Thereof

EXPRESS MAIL LABEL NO: EL 999 291 045 US
DATE OF DEPOSIT: July 29, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY APPLICATION
PURSUANT TO 37 CFR § 1.55**

Attached please find the certified copy/copies of the foreign application from which
priority is claimed for this case:

Country:	Application No.:	Filing Date:
Germany	101 50 954.5	October 16, 2001
Germany	102 31 643.0	July 12, 2002

- ☐ The fee of \$130.00 for entry of late priority documents is enclosed herewith. Please charge any deficiency or credit any overpayment to Deposit Account No. 23-3050.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge payment of any fees associated with this communication or credit any overpayment to Deposit Account No. 23-3050. This sheet is attached in duplicate.

DOCKET NO.: HENK-0069/H 4842

Date: July 29, 2004

Woodcock Washburn LLP
One Liberty Place - 46th Floor
Philadelphia PA 19103
Telephone: (215) 568-3100
Facsimile: (215) 568-3439

PATENT

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Angela Verrecchio", is written over a horizontal line.

Angela Verrecchio
Registration No. 54,510

© 2004 WW

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 50 954.5

Anmeldetag: 16. Oktober 2001

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
40589 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Fluorhaltige Copolymere, deren Herstellung und
Verwendung

IPC: C 08 F 216/36

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Fluorhaltige Copolymere, deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft fluorhaltige Copolymere, wäßrige Zusammensetzungen, die derartige Copolymere enthalten sowie die Verwendung solcher Copolymeren und Zusammensetzungen zur Oberflächenbehandlung.

Fluorhaltige Polymere zeichnen sich durch ihre öl- und wasserabweisenden Eigenschaften, ihre hohe thermische Belastbarkeit und ihre Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen aus. So werden Oberflächen häufig mit fluorhaltigen Polymeren überzogen, wenn sie möglichst günstige Eigenschaften im Hinblick auf Anschmutzung zeigen sollen bzw. die Entfernung von Schmutz von derart beschichteten Oberflächen möglichst leicht vonstatten gehen soll.

Problematisch wirkt sich bei solchen Polymeren jedoch die Tatsache aus, daß sie in der Regel eine schlechte Löslichkeit in Wasser, polaren oder unpolaren Lösemitteln aufweisen. Entsprechend müssen Lösungen, die solche Polymeren enthalten, üblicherweise unter Verwendung überwiegend halogenhaltiger Lösemittel hergestellt und verarbeitet werden. Dadurch wird der Auftrag der Polymeren auf Oberflächen jedoch in vielen Situationen erschwert, da die Verarbeitung halogenierter, leicht flüchtiger Lösemittel aus ökonomischen und ökologischen Gründen oft nicht erwünscht ist.

So wird beispielsweise in Chemical Abstracts 1997, 739870 (DN: 128:14209, Abstract zur JP 09296134) eine pulverförmige Zusammensetzung beschrieben, die mit einem Fluorpolymeren beschichtete Füllstoffe enthält. Als Fluorpolymere werden Copolymere von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern fluorierter Alkohole mit Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Die nach dem angegebenen Verfahren hergestellten Polymeren stellen jedoch ein Gemisch aus Homo- und Copolymeren dar, wobei die Copolymeren ein geringes Molekulargewicht, eine hohe Polydispersität und eine große Variationsbreite in ihrer Zusammensetzung aufweisen. Die beschriebenen Polymeren sind insgesamt zur Herstellung einer wäßrigen Lösung oder

Emulsion nicht geeignet und zeigen darüber hinaus nur unzureichende filmbildende Eigenschaften.

In Chemical Abstracts 1992, 652522 (DN: 117:252522, Abstract zur JP 04120148) werden Fluorpolymere beschrieben, die aus Maleinsäureanhydrid und Perfluornonyloxyisopropenylbenzol aufgebaut sind. Die beschriebenen Polymeren werden zusammen mit weiteren Verbindungen aus einer Methylisobutylketon-Lösung zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt. Wäßrige Lösungen oder Emulsionen der genannten Polymeren werden nicht beschrieben.

In Chemical Abstracts 1992, 216472 (DN: 116:216472, Abstract zur JP 03287615) wird ein Polymeres beschrieben, das durch Umsetzung von Perfluorooctylethylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Methylmethacrylat und einem Starter in Xylol erhältlich ist, wobei dem Reaktionsgemisch nach etwa 10 Stunden (3-Aminopropyl)trimethoxysilan zugegeben wird. Das beschriebene Polymere wird aus einer Lösung in Toluol zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt. Wäßrige Lösungen oder Emulsionen der genannten Polymeren werden nicht beschrieben. Gemeinsam ist den aufgeführten Lösungsmöglichkeiten, daß die Einführung der Maleinsäureanhydrideinheiten vor allem der Verbesserung der Haftung der Fluorpolymere dient. Im Fall von CA 1992, 216472 soll durch die Einführung von Trimethoxysilanen, die als Amid oder Imid über die MSA-Gruppen an das Fluorpolymer gebunden werden, eine chemische Fixierung erfolgen.

Problematisch wirkt sich bei den beschriebenen Polymeren aus, daß sie grundsätzlich nur aus organischen Lösemitteln einsetzbar sind.

Um diesem Nachteil zu begegnen, wurden beispielsweise Lösungen vorgeschlagen, die Emulsionen von Fluorpolymeren in Wasser oder wäßrigen Lösemitteln einsetzen. Nachteilig wirkt sich bei diesen Lösungen jedoch aus, daß entsprechender Emulsionen oft nur unter Einsatz großer Mengen niedermolekularer Emulgatoren in stabiler Form zugänglich sind. Werden solche Emulsionen jedoch zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt, so sind die erhältlichen Filme aufgrund des hohen Emulgatoranteils in der Regel wenig beständig gegenüber Wasser und zeigen eine vergleichsweise hohe Anschmutzneigung. Derartige Polymerlösungen werden beispielsweise in "Grundlagen der Textilveredlung, Handbuch der

Technologie, Verfahren und Maschinen", M. Peter und H.K. Rouette, 13. überarbeitete Auflage; Deutscher Fachverlag, Frankfurt 1989 (siehe Kapitel 5 und Kapitel 7.3.2) beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung wäßriger Emulsionen von Fluorpolymeren wird in der WO 97/11218 genannt. Die Druckschrift beschreibt Verbindungen, die sich durch Umsetzung eines aus Styrol und Maleinsäureanhydrid erhältlichen Copolymeren mit Fluoralkoholen unter Ringöffnung und partieller Veresterung des Maleinsäureanhydrids erhalten lassen. Die beschriebenen Polymeren lassen sich zwar als wäßrige Emulsionen formulieren, weisen jedoch einen unbefriedigenden Gehalt an Fluor auf. Darüber hinaus unterliegt die Variationsmöglichkeit im Hinblick auf das Verhältnis von fluorhaltigen Substituenten zu Carboxylgruppen bei den offenbarten Polymeren einer Beschränkung dahingehend, daß ein über 1:1 hinausgehendes Verhältnis nicht zu erreichen ist. Die in der WO 97/11218 beschriebenen Polymeren sind daher für die Erzeugung anspruchsvoller Beschichtungen in der Regel ungeeignet, da eine Kombination eines hohen Fluoranteils (bis zu deutlich über 50mol% R_F , R_F = fluorhaltige Reste) mit einer ebenso hohen oder höheren Zahl an hydrophilen Carboxyl- oder Carboxylatgruppen in der dort beschriebenen Weise nicht möglich ist. Ein weiterer technischer Nachteil ergibt sich auch daraus, daß die fluorierten Substituenten erst nachträglich (mit den bekannten allgemeinen Nachteilen einer polymeranalogen Umsetzung) in das Polymere eingeführt werden. Durch die Beschränkung auf Styrol als Comonomeres ist es weiterhin im allgemeinen nicht möglich, Produkte mit einer Glas temperatur im Bereich der Raumtemperatur oder darunter herzustellen. Darüber hinaus werden drastische pH-Bedingungen für die (Tauch-) Bäder benötigt, mit denen die Fluorpolymere aufgebracht werden. Die pH-Werte können dabei von 1.5 bis 9 variieren. Insbesondere werden pH-Werte kleiner als 4 benötigt um die Polymere auf die Substrate aufzuziehen, wobei pH-Werte von 2 bis 3 bevorzugt sind. Bei pH-Werten unterhalb von 3 sind jedoch Tenside zur Stabilisierung der Lösungen notwendig (Menge an Tensid 10-100%, vorzugsweise 20-50% bezogen auf die Fluorpolymere).

Ein weiterer Nachteil der aus dem Stand der Technik bekannten fluorhaltigen Polymeren liegt darin begründet, daß sich die Wasserlöslichkeit nach ihrer Herstellung oder nach einem Auftrag als Oberflächenbeschichtung im wesentlichen nicht mehr regulieren läßt. Dies ist

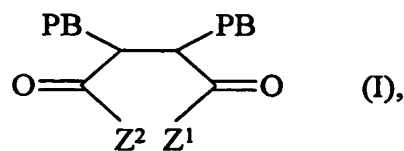
insbesondere dann problematisch, wenn an die Wasserbeständigkeit einer ein Fluorpolymeres enthaltenden Schicht besonders hohe Anforderungen gestellt werden.

Es bestand daher ein Bedürfnis nach Fluorpolymeren, die einen hohen Anteil an Fluor aufweisen und in polaren Lösemitteln, in wäßrigen polaren Lösemitteln oder in Wasser löslich oder zumindest emulgierbar sind. Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Zusammensetzungen, die solche Fluorpolymeren enthalten. Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Fluorpolymeren, deren Wasserlöslichkeit sich nach der Beschichtung einer Oberfläche noch weiter verringern läßt. Darüber hinaus bestand ein Bedürfnis nach einem Verfahren, mit dem sich derartige Fluorpolymere herstellen lassen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Fluorpolymere und solche Fluorpolymere enthaltende Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche die oben genannten Bedürfnisse erfüllen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung lag darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich derartige Fluorpolymere herstellen lassen.

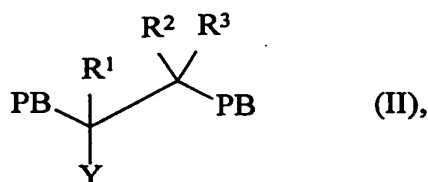
Es wurde nun gefunden, daß Copolymere, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben sind, einen hohen Fluoranteil aufweisen können, eine genauer Steuerung der Löslichkeit in polaren Lösemitteln oder wäßriger Umgebung gewährleisten und als Oberflächenbeschichtung besonders gute wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften zeigen. Weiterhin wurde gefunden, daß sich die Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit derartiger Fluorpolymerer, sofern sie bestimmte Strukturbedingungen erfüllen, durch einen einfachen Behandlungsschritt, beispielsweise nach dem Auftrag als Oberflächenbeschichtung, noch weiter verringern läßt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein fluorhaltiges Copolymeres, mindestens enthaltend ein Strukturelement der allgemeinen Formel I



worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, beide Reste Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander für OM^+ oder ON^+R_4 wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel $-(CH-CR'-O)_mL$, worin R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und L für H, $CH_2-CR'-NR'_2$ oder $CH_2-CR'-N^+R'_3$ steht oder R für einen Aminosucker wie Aminosorbitol, β -D-Glucopyranosylamin oder β -D-Glucosamin steht, oder einer der Reste Z^1 und Z^2 für OM^+ oder ON^+R_4 und der verbleibende Rest Z^1 oder Z^2 für $X-R''$ steht, wobei X für O oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder die Reste Z^1 und Z^2 zusammen für NR'' stehen, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel I,

und ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



worin die Reste R^1 bis R^3 für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel $C(O)OR$, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest mit 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel II und wobei mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I oder II im Copolymeren einen mit Fluor substituierten Rest aufweist und mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II einen Fluorsubstituenten aufweist, wenn das Copolymere ein

Strukturelement der allgemeinen Formel I aufweist in dem Z^1 für OM^+ und Z^2 für OR steht, wobei R einen Fluorsubstituenten aufweist.

Unter einem "Copolymeren" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Polymerenverbindung verstanden, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomeren aufgebaut ist. Ein erfindungsgemäßes Copolymeres kann dabei beispielsweise aus bis zu etwa 10 unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sein. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Copolymeres aus zwei bis etwa fünf, insbesondere aus zwei, drei oder vier unterschiedlichen Monomeren aufgebaut.

Ein erfindungsgemäßes Copolymeres weist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Molekulargewicht von etwa 3000 bis etwa 1.000.000 auf. Grundsätzlich sind auch erfindungsgemäße Copolymere mit einem oberhalb des oberen Grenzwerts oder unterhalb des unteren Grenzwerts liegenden Molekulargewicht möglich. Beim Unterschreiten eines Molekulargewichts von etwa 3000 verschlechtern sich jedoch die filmbildenden Eigenschaften eines erfindungsgemäßen Copolymere, bei einem oberhalb von 1.000.000 liegenden Molekulargewicht ist die zum Lösen des Copolymeren erforderliche Zeitspanne gegebenenfalls für bestimmte Anwendungen zu lang.

Unter dem Begriff "Molekulargewicht" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Wert für das Gewichtsmittel des Molekulargewichts, wie es üblicherweise mit der Variablen M_w abgekürzt wird, verstanden, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. Die im Rahmen des vorliegenden Textes angegebenen Werte beziehen sich dabei, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, auf durch GPC-Messungen bestimmte Werte. Die angegebenen Werte sind, wie nach dem Stand der Technik allgemein üblich, Relativwerte zu engverteilten Eichproben und entsprechen somit nicht unbedingt dem tatsächlichen Molekulargewicht. Die Messungen wurden dabei an den polymeren Vorprodukten der Copolymere durchgeführt, welche an Stelle der Comonomerbausteine (I) noch nicht verseifte Maleinsäureanhydrideinheiten enthalten. Diese Vorprodukte sind je nach dem Anteil der R_F -substituierten Comonomere entweder in einem fluorierten Lösemittel wie Freon 113 oder in THF löslich, Polymere mit einem hohen R_F -Anteil (>50 Gew.-% F im Rest) wurden in Freon 113, F_3C-CF_2Cl , Polymere mit einem niedrigeren R_F -Anteil (<43 Gew.-% F im Rest) wurden

in THF vermessen. Copolymere mit einer dazwischenliegenden Zusammensetzung können bei erhöhter Temperatur in THF vermessen werden.

Als Vergleichsstandard wurden entweder engverteilte Polystyrol- oder engverteilte Polyisoprenproben (für freonhaltige Lösungsmittel), eingesetzt, wie man sie durch lebende anionische Polymerisation erhalten kann.

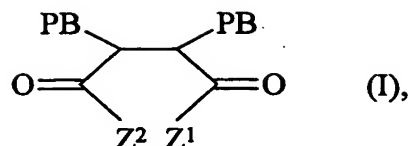
Für die GPC-Messungen in THF wurde ein Aufbau mit einer programmierbaren Water 590 HPLC-Pumpe, einer Anordnung von vier Waters μ -Styragel Säulen (10^6 , 10^4 , 10^3 , 500 Å) und einem Waters 410 Brechungsindexdetektor (RI) eingesetzt. Der Fluß betrug 1,5 mL/min. Als Kalibrierung wurden engverteilte Polystyrolstandards (PSS) verwendet.

Für die GPC-Messungen in Freon wurde ein Aufbau mit einer programmierbaren Water 510 HPLC-Pumpe, einer Anordnung von PSS-SDV-XL Säulen (Polymer Standard Services Mainz, 2x 8x300mm, 1x 8x50mm, Partikelgröße 5µm), einem Polymer Laboratories PL-ELS-1000 Detektor und einem Waters 486 UV(254nm)-Detektor. Der Fluß betrug 1,0 mL/min. Als Kalibrierung wurden engverteilte Polyisoprenstandards (PSS) verwendet.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein erfindungsgemäßes Copolymeres ein Molekulargewicht von etwa 4000 bis etwa 500.000, beispielsweise etwa 5000 bis etwa 200.000 oder etwa 6000 bis etwa 100.000 auf. Besonders geeignete Bereiche für das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Copolymere sind beispielsweise etwa 5000 bis etwa 80.000 oder etwa 10.000 bis etwa 25.000.

Die Polydispersität eines erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt vorzugsweise weniger als etwa 4,0, insbesondere weniger als etwa 3. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Polydispersität eines erfindungsgemäßen Copolymeren weniger als etwa 2,5, insbesondere weniger als etwa 2.

Ein erfindungsgemäßes Copolymeres weist mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I



worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, beide Reste Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander für OM^+ oder ON^+R_4 wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel $-(CH-CR'-O)_mL$, worin R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20, insbesondere etwa 1 bis etwa 10 oder etwa 1 bis etwa 5, und L für H, $CH_2-CR'-NR'_2$ oder $CH_2-CR'-N^+R'_3$ steht oder R für einen Aminozucker wie Aminosorbitol, β -D-Glucopyranosylamin oder β -D-Glucosamin steht, oder einer der Reste Z^1 und Z^2 für OM^+ oder ON^+R_4 und der verbleibende Rest Z^1 oder Z^2 für $X-R''$ steht, wobei X für O oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder die Reste Z^1 und Z^2 zusammen für NR stehen, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel I auf.

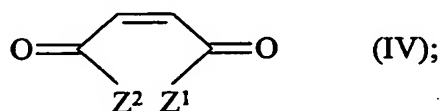
Der Begriff "Polymerrückgrat" umfaßt dabei im Rahmen des vorliegenden Textes auch diejenigen Fälle, in denen ein Strukturelement der allgemeinen Formel I am Kettenende sitzt. In Abhängigkeit vom Start und von Abbruch der radikalischen Polymerisation steht in solchen Fällen eine der Variablen PB für die am Kettenende befindliche, durch den Starter oder das Quenchemittel oder eine sonstige Abbruchreaktion hervorgerufene Struktureinheit.

Wenn ein erfindungsgemäßes Copolymeres mehr als ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, so kann es sich bei den zwei oder mehr Strukturelementen der allgemeinen Formel I um identische Strukturelemente, d. h. um Strukturelemente mit identischem chemischen Aufbau oder um unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel I handeln. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält

ein erfindungsgemäßes Copolymeres 1 bis etwa 7 unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel I, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 1 oder 2.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren lassen sich grundsätzlich durch beliebige Polymerisationsverfahren herstellen, sofern diese Polymerisationsverfahren zu den gewünschten Polymerstrukturen führen. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Copolymeren jedoch, wie weiter unten näher erläutert, durch radikalische Polymerisation hergestellt.

Ein Strukturelement der allgemeinen Formel I wird daher vorzugsweise durch Copolymerisation einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



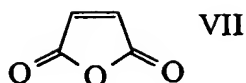
worin Z^1 und Z^2 die oben genannte Bedeutung aufweisen, in das erfindungsgemäße Copolymere eingebaut. Im Rahmen einer radikalischen Polymerisation wird dabei die olefinisch ungesättigte Doppelbindung der Verbindung der allgemeinen Formel IV geöffnet und in ein Polymerrückgrat (PB) eingebaut.

So lassen sich zur Einführung der Struktureinheiten gemäß der allgemeinen Formel I in die erfindungsgemäßen Copolymeren Verbindungen der allgemeinen Formel IV einsetzen, in denen einer der Reste Z^1 oder Z^2 oder beide Reste für O^+M^- oder $O^-N^+R_4$ stehen. Es kann jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sein, anstatt der Salze, wie sie im Rahmen der allgemeinen Formel IV beschrieben werden, die freien Säuren einzusetzen, beispielsweise um die Polymerisation in einem hydrophoben (nicht wässrigen) Lösemittel zu ermöglichen. Im Rahmen des vorliegenden Textes wird daher nachfolgend bei der Beschreibung von zur Polymerisation vorgesehenen Monomeren sowohl auf die entsprechenden Alkalisalze oder Ammoniumsalze als auch auf die freien Säuren Bezug genommen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt wird.

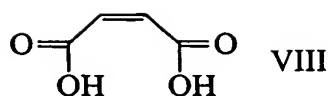
Als geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel IV eignen sich grundsätzlich Maleinsäure, die Alkali oder Ammoniumsalze der Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und deren Derivate. Geeignete Derivate sind beispielsweise Mono- oder Diester der Maleinsäure mit geeigneten monofunktionellen Alkoholen und deren Salze, Mono- oder Diamide der Maleinsäure oder cyclische Monoamide der Maleinsäure (Maleimide) mit Ammoniak oder substituierten Monoaminen. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere Verbindungen der allgemeinen Formel IV eingesetzt, die ein zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren geeignetes Copolymerisationsverhalten zeigen.

Zum Einbau der Strukturelementen gemäß der allgemeinen Formel I in die erfindungsgemäßen Copolymere geeignet sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel IV, in denen Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander oder zusammen für $X-R''$ stehen, wobei X für O, N oder NH und R'' für H, einen mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest oder Oxyalkylrest mit 4 bis 18 C-Atomen oder einen mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 12 C-Atomen steht.

Besonders zur Einführung der Strukturelemente gemäß der allgemeinen Formel I in die erfindungsgemäßen Copolymere geeignet sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV, wie sie durch die nachfolgenden allgemeinen Strukturformeln VII bis XII,

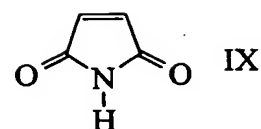


VII

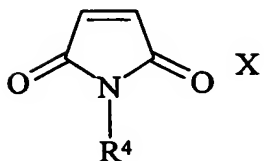


VIII

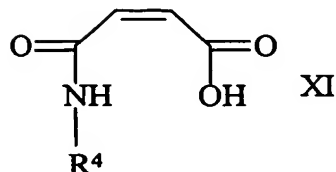
und deren Salze



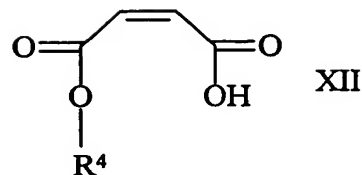
IX



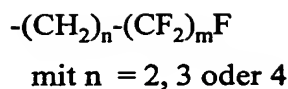
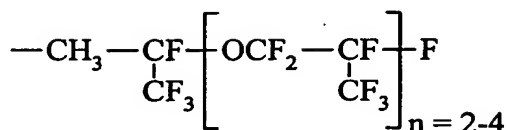
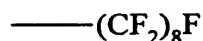
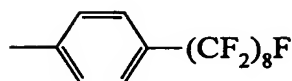
X



XI



XII

mit $n = 2, 3$ oder 4 $m = 6$ bis 10 $\text{R}^4 =$  $n = 2-4$ 

beschrieben werden. Ebenfalls einsetzbar sind Derivate der oben genannten Verbindungen. Beispiele für derartige geeignete Verbindungen sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid, Phenylmaleinsäureanhydrid, Maleimid, N-Methylmaleimid, N-Phenylmaleimid, N-Benzylmaleimid, N-(1-Pyrenyl)maleimid, 2-Methyl-N-phenylmaleimid, 4-Phenylazomaleinanil, Fumarsäurediethylester, Fumarsäuredimethylester und entsprechende höhere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Fumarsäureester wie Fumarsäuredioctylester oder Fumarsäurediisobutylester sowie Fumarsäuredinitril oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres mehr als nur ein Strukturelement der allgemeinen Formel I.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel I am gesamten erfindungsgemäßen Copolymeren etwa 1 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 2 bis etwa 50 oder etwa 3 bis etwa 50 mol-%. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel I so gewählt, daß mindestens etwa 5 mol-%, vorzugsweise jedoch mehr, beispielsweise mindestens etwa 7 oder mindestens etwa 10 mol-% an Struktureinheiten der allgemeinen Formel I im erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten sind. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Strukturelementen der allgemeinen Formel I beispielsweise etwa 15 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 20 bis etwa 50 mol-% oder etwa 25 bis etwa 50 mol-%. Grundsätzlich sind auch innerhalb dieser Bereiche liegende Gehalte an Strukturelementen der allgemeinen Formel I möglich, beispielsweise etwa 30 bis etwa 42 mol-% oder etwa 35 bis etwa 39 mol-%.

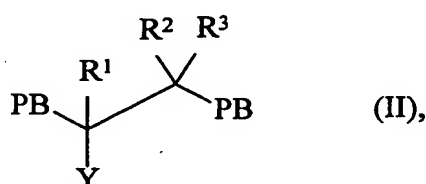
Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung des Copolymeren so gewählt, daß das Copolymere, gegebenenfalls nach entsprechender Spaltung eines Anhydrids und Neutralisation der freien Säuregruppen aus den Monomerbausteinen, eine ausreichende Zahl an funktionellen Gruppen O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$ aufweist. Die Zahl an funktionellen Gruppen O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$ sollte dabei so bemessen sein, daß das Copolymere in Wasser oder polaren Lösemitteln, beispielsweise aprotischen polaren Lösemitteln, oder Gemischen aus Wasser und polaren Lösemitteln, vorzugsweise jedoch in Wasser, zumindest ohne Zusatz größerer Mengen niedermolekularer Emulgatoren emulgierbar ist. Vorzugsweise ist ein erfindungsgemäßes Copolymeres unter Zusatz von weniger als etwa 5 Gew.-% oder weniger als etwa 3 Gew.-% oder weniger als etwa 1 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren emulgierbar, oder sogar selbstemulgierbar oder im wesentlichen molekulardispers in einem der oben genannten Lösemittel oder Lösemittelgemische löslich.

Der Anteil an Struktureinheiten die mindestens eine funktionelle Gruppe O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$ aufweisen beträgt dabei, bezogen auf die gesamte Zahl an Struktureinheiten im erfindungsgemäßen Copolymeren, mindestens etwa 2%, vorzugsweise liegt die Zahl jedoch darüber und beträgt mindestens etwa 5, 10, 15 oder mindestens etwa 20%. Eine besonders gute Löslichkeit weisen die erfindungsgemäßen Copolymeren beispielsweise dann auf, wenn die

Zahl der Struktureinheiten mit mindestens einer funktionellen Gruppe OM^+ oder ON^+R_4 mehr als etwa 20%, beispielsweise mehr als etwa 25, 30, 40 oder mehr als etwa 45% beträgt.

Die Wasserlöslichkeit sowie die filmbildenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich beispielsweise auch durch eine Geeignete Auswahl der Reste R steuern. So kann die Wasserlöslichkeit beispielsweise durch den Einbau geeigneter Reste R gesteuert werden, wobei R für einen Rest der allgemeinen Formel $-(\text{CH}-\text{CR}'-\text{O})_m\text{L}$, worin R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20, insbesondere etwa 1 bis etwa 10 oder etwa 1 bis etwa 5, und L für H, $\text{CH}_2-\text{CR}'-\text{NR}'_2$ oder $\text{CH}_2-\text{CR}'-\text{N}^+\text{R}'_3$ steht oder R für einen Aminosucker wie Aminosorbitol, β -D-Glucopyranosylamin oder β -D-Glucosamin steht. Der Anteil an Resten R die für einen Rest der allgemeinen Formel $-(\text{CH}-\text{CR}'-\text{O})_m\text{L}$, worin R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20, insbesondere etwa 1 bis etwa 10 oder etwa 1 bis etwa 5, und L für H, $\text{CH}_2-\text{CR}'-\text{NR}'_2$ oder $\text{CH}_2-\text{CR}'-\text{N}^+\text{R}'_3$ steht oder für einen Aminosucker wie Aminosorbitol, β -D-Glucopyranosylamin oder β -D-Glucosamin stehen beträgt pro Struktureinheit die mindestens eine funktionelle Gruppe oder ON^+R_4 aufweist 0 bis 4, beispielsweise 1, 2 oder 3.

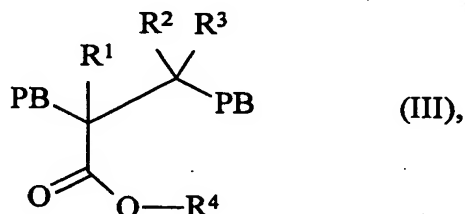
Außer einer Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel I enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres noch mindestens einer Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel II



worin die Reste R^1 bis R^3 für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest oder Alkoxyarylrest mit insgesamt 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht.

Vorzugsweise steht der Rest R^1 im Rahmen der vorliegenden Erfindung für H oder CH_3 und die Reste R^2 und R^3 für H.

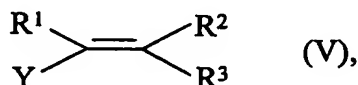
Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel III



worin PB, R^1 , R^2 , R^3 die oben genannte Bedeutung aufweisen und R^4 für R, insbesondere für die im Rahmen der Beschreibung als fluorsubstituiert bezeichneten Reste R'' steht.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres mehr als nur ein Strukturelement der allgemeinen Formel II. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel II am gesamten erfindungsgemäßen Copolymeren etwa 50 bis etwa 99 mol-%, insbesondere etwa 50 bis etwa 95 oder etwa 55 bis etwa 85 mol-%. Geeignet sind beispielsweise Copolymere, deren Gehalt an Strukturelementen der allgemeinen Formel II etwa 98 bis etwa 52 mol-% oder etwa 95 bis etwa 55 mol-% oder etwa 90 bis etwa 60 mol-% beträgt.

Ein Strukturelement der allgemeinen Formel I wird, wie bereits oben erläutert, vorzugsweise durch radikalische Copolymerisation in das erfindungsgemäße Copolymere eingeführt. Beispielsweise wird ein Strukturelement der allgemeinen Formel II durch Copolymerisation einer Verbindung der allgemeinen Formel V



worin Y, R^1 , R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung aufweisen, in das erfindungsgemäße Copolymere eingefügt. Im Rahmen der radikalischen Polymerisation wird dabei die olefinisch

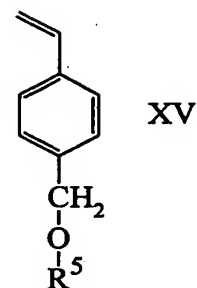
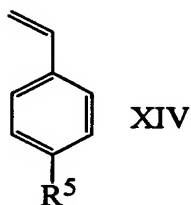
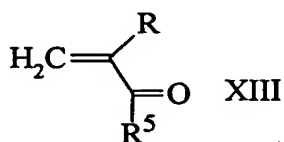
ungesättigte Doppelbindung der Verbindung der allgemeinen Formel V geöffnet und in ein Polymerrückgrat (PB) eingebaut. Für die Bedeutung der Variablen PB wird auf die oben angegebene Erläuterung verwiesen.

Als im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel V eignen sich grundsätzlich alle mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV copolymerisierbaren entsprechenden Monomeren. Vorzugsweise sollten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren jedoch Verbindungen der allgemeinen Formel V eingesetzt werden, die nicht zu einer Erhöhung der Polarität des Copolymeren beitragen. Insbesondere sind daher als Verbindungen der allgemeinen Formel V im wesentlichen unpolare Monomere geeignet, insbesondere Olefine, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Styrole. Als Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel V können beispielsweise Verbindungen mit Silyl- oder Fluoralkylgruppen wie Trimethylsilylmethacrylat, 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat, 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylate, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-isopropylmethacrylat, 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat, 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylmethacrylat, 2,2,2-Trifluorethylacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylacrylat, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-isopropylacrylat, 2-Fluorstyrol, 3-Fluorstyrol, 4-Fluorstyrol, 3-(Trifluormethyl)styrol, 3,5-Bis(Trifluormethyl)styrol oder Vinylether mit langen fluorierten Seitenketten eingesetzt werden.

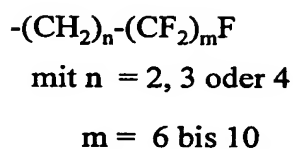
Sofern das erfindungsgemäße Copolymere mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält das einen Fluorsubstituenten aufweist, können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren Verbindungen der allgemeinen Formel V eingesetzt werden, die keinen Fluorsubstituenten tragen. Es ist jedoch erfindungsgemäß ebenso möglich und vorgesehen, daß ein erfindungsgemäßes Copolymeres Strukturelementen der allgemeinen Formel II trägt, die Fluorsubstituenten aufweist. In diesem Fall werden zum einfügen derartige Strukturelement der allgemeinen Formel II Verbindungen der allgemeinen Formel V eingesetzt, die ihrerseits Fluorsubstituenten tragen. Es können dabei ausschließlich Verbindungen der allgemeinen Formel V eingesetzt werden, die solche Fluorsubstituenten tragen. Es ist jedoch ebenfalls möglich Gemische aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel V einzusetzen, wobei nicht alle Verbindungen der allgemeinen Formel V einen Fluorsubstituenten tragen. Auf diese Weise ist eine genaue Steuerung des Fluorgehalts

sowie der Glas- und Schmelzübergänge und damit auch der Löslichkeit und der Oberflächenaktivität der erfindungsgemäßen Copolymeren möglich.

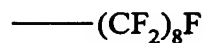
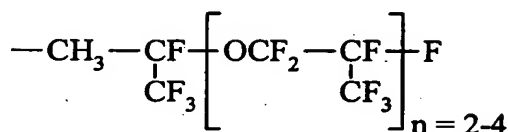
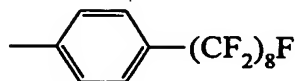
Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Verbindungen der allgemeinen Formel V fluorsubstituierte Ester der Acrylsäure oder fluorsubstituierte Ester der Methacrylsäure oder fluorsubstituierte Styrole eingesetzt. Besonders geeignet sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formeln XIII bis XV



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$



$\text{R}^5 =$



worin R und R^5 die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung erforderlich, daß mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I oder II im Copolymeren einen mit Fluor substituierten Rest aufweist. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch ebenso möglich und vorgesehen, daß ein erfindungsgemäßes Copolymeres zusätzlich zu mindestens einem keinen Fluorsubstituenten aufweisenden Strukturelement der allgemeinen Formel I

oder der allgemeinen Formel II Strukturelemente der allgemeinen Formel I oder der allgemeinen Formel II enthält, die keinen Fluorsubstituenten aufweisen. Derartige Strukturelemente lassen sich in das erfindungsgemäße Copolymere dadurch einbringen, daß bei der Copolymerisation beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel IV oder V eingesetzt werden, deren Reste Z^1 , Z^2 oder Y keinen Fluorsubstituenten tragen. Geeignete derartige Verbindungen sind beispielsweise die Verbindungen der allgemeinen Formeln VII bis XV, wie sie oben abgebildet wurden, wobei anstatt der fluorsubstituierten Reste R^5 entsprechende Reste R^5 ohne Fluorsubstituenten eingesetzt werden. Geeignete Reste R^5 sind beispielsweise die in den oben genannten Formeln aufgeführten Reste R^5 , bei denen Fluor jeweils durch H ersetzt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Copolymere weisen beispielsweise Strukturelemente der allgemeinen Formel I auf, die von Verbindungen der allgemeinen Formel VII, VIII oder IX abgeleitet sind. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße Copolymere Strukturelemente auf, die von einer Verbindung der allgemeinen Formel VIII abgeleitet sind.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein erfindungsgemäßes Copolymeres zusätzlich zu einem der obengenannten Strukturelemente ein Strukturelement der allgemeinen Formel II auf, das von einer Verbindung der allgemeinen Formel XIII abgeleitet ist und einen mit Fluor substituierten Rest R^4 aufweist.

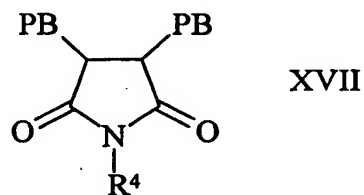
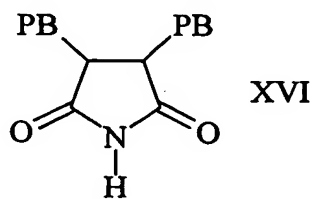
Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein erfindungsgemäßes Copolymeres Strukturelemente der allgemeinen Formel I auf, die von Verbindungen der allgemeinen Formel VIII und XI abgeleitet sind, wobei der Rest R^5 Fluorsubstituenten aufweist. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Kombination mit diesen Strukturelementen Strukturelemente der allgemeinen Formel II eingesetzt, die sich von einer Verbindung der allgemeinen Formel XIII, XIV oder XV, insbesondere XIII oder XV, ableiten.

Um die Eingangs genannten Nachteile im Hinblick auf zu niedrigen Fluorgehalt und mangelnde Beeinflussung der Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Copolymere zu

vermeiden muß ein erfindungsgemäßes Copolymeres mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II mit einem Fluorsubstituenten aufweisen, wenn das Copolymer ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, in dem Z^1 für OH und Z^2 für OR steht, wobei R einen Fluorsubstituenten aufweist.

Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen einen Fluorgehalt auf, der aus derartigen Copolymeren hergestellten Oberflächenbeschichtungen eine möglichst optimal Beständigkeit gegen hydrophile oder hydrophobe Verbindungen, beispielsweise Wasser oder Öl, und möglichst gute schmutzabweisende Eigenschaften gegenüber hydrophilen und hydrophoben Anschmutzungen verleiht. Der Fluorgehalt der erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt dabei vorzugsweise mindestens etwa 58 wt-% oder mindestens etwa 52 wt-%, wenn die Fluorsubstituenten sowohl über Verbindungen der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel II eingeführt werden oder beispielsweise etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% wenn die fluorierten Substituenten allein durch Verbindungen der allgemeinen Formel I eingeführt werden.

Eine besondere Klasse von erfindungsgemäßen Copolymeren stellen diejenigen Copolymeren dar, die ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthalten, in dem beide Reste Z^1 und Z^2 für ON^+H_4 stehen oder einer der Reste Z^1 oder Z^2 für $HN-R$ und der verbleibende Rest für ON^+H_4 steht. Derartige Copolymere weisen aufgrund der ionischen Gruppen eine gute Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser oder wäßrigen Lösemitteln auf, wobei sich die Empfindlichkeit der Copolymeren gegenüber Wasser oder wäßrigen Lösemitteln nach der Anwendung des Copolymeren, beispielsweise als Oberflächenbeschichtungen, verringern läßt. Werden solche Copolymere aus wäßriger Lösung oder Emulsionen auf einer Oberfläche abgeschieden und die dann entstehende Schicht getrocknet und thermisch behandelt, so können diese Strukturelemente unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser in Strukturelemente der allgemeinen Formeln XVI oder XVII



umgewandelt werden, wobei R^4 die oben genannte Bedeutung aufweist und die allgemeine Formel XVI den Spezialfall $R^4 = H$ darstellt. Die allgemeinen Formel XVI und XVII bilden dabei Strukturelemente der allgemeinen Formel I ab, wobei die Reste Z^1 und Z^2 zusammen für NR stehen. Diese Strukturelemente leisten jedoch keinen Beitrag mehr zur Löslichkeit oder Emulgierbarkeit des erfindungsgemäßen Copolymeren in Wasser, wäßrigen Lösemitteln oder polaren organischen Lösemitteln, wodurch die Empfindlichkeit einer aus einem solchen Copolymeren bestehenden oder ein solches Copolymeres enthaltenden Oberflächenbeschichtung gegenüber den genannten Lösemitteln drastisch verringert wird.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren weisen, sofern sie beispielsweise über funktionelle Gruppen OM^+ oder ON^+R_4 verfügen, eine gute Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser oder wäßrigen Lösemitteln auf. So lassen sich beispielsweise mindestens etwa 0,1 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Copolymeren, vorzugsweise jedoch mehr als 0,1 Gew.-%, beispielsweise mindestens etwa 0,5 Gew.-% oder mindestens etwa 1 Gew.-% unter Zusatz von weniger als 5 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren, vorzugsweise unter Zusatz von weniger als 3 oder weniger als 1 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren und besonders bevorzugt ohne niedermolekularer Emulgatoren in Wasser oder wäßrigen Lösemitteln derartige Emulgierung, daß eine solche Emulsionen über einen Zeitraum von mehr als 24 Stunden, vorzugsweise mehr als 48 Stunden und vorzugsweise mehr als eine Woche stabil bleibt.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können daher beispielsweise ohne Zusatz eines niedermolekularen Emulgators in Wasser gelöst oder emulgiert werden. Mit binären Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und einem Fluor-substituiertem Methacrylat (>40 mol-% MSA) lassen sich stabile wäßrige Emulsionen mit einem Feststoffanteil von 50% herstellen.

Niedermolekulare Emulgatoren können als weiteres Hilfsmittel eingesetzt werden. Sie verbessern gegebenenfalls die Filmbildung (gleichmäßig dicke und homogene Filme). Geeignet sind vor allem anionische, kationische und nichtionische Tenside. Kationische Tenside auf der Basis von quaternären Ammoniumverbindungen sollten dabei höchstens in molaren Mengen eingesetzt werden, die kleiner als der Gehalt der Carboxylatgruppen in den erfindungsgemäßen Polymeren sind. Insbesondere können Tenside mit einem

Fluorsubstituenten oder einem Siloxansubstituenten als hydrophobem Bestandteil die Filmbildung verbessern.

Die Filmbildung und auch die Emulgierbarkeit kann erfindungsgemäß weiterhin verbessert werden, indem man eine hochsiedende organische Komponente zugibt. Beispiele sind perfluorierte Ether oder Cyclosiloxane, Ketone, Alkohole oder Ester oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt werden diese Komponenten in Anteilen zugegeben, die kleiner als der Gewichtsanteil des Polymers in der Emulsion sind, bevorzugt weniger als 80 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil des Polymeren in der Emulsion.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße Copolymere eine Wasserlöslichkeit von mindestens etwa 0,1 Gew.-%, vorzugsweise jedoch eine darüberliegende Wasserlöslichkeit von mindestens etwa 0,5 oder mindestens etwa 1 Gew.-% auf. Die Obergrenze der Wasserlöslichkeit liegt dabei bei etwa 75 Gew.-%, beispielsweise bei etwa 70, 65, 60 oder 55 Gew.-%. Geeignete Polymere weisen beispielsweise eine Wasserlöslichkeit von etwa 5 bis etwa 60 oder etwa 10 bis etwa 50 oder etwa 15 bis etwa 45 oder etwa 20 bis etwa 40 oder etwa 35 bis etwa 35 Gew.-% auf, wobei die Wasserlöslichkeit eines erfindungsgemäßen Polymeren grundsätzlich zwischen im Rahmen der Offenbarung des vorliegenden Textes beliebig gewählten Ober- und Untergrenzen liegen kann.

Neben einem oder mehreren Strukturelementen gemäß der allgemeinen Formel I und einem oder mehreren Strukturelementen gemäß der allgemeinen Formel II kann ein erfindungsgemäßes Copolymeres noch weitere Strukturelemente aufweisen, wie sie sich aus dem Einbau von Verbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung im Rahmen der zum erfindungsgemäßen Copolymeren führenden Polymerisationsreaktion in das erfindungsgemäße Copolymere erhalten lassen. So kann ein erfindungsgemäßes Copolymeres beispielsweise Strukturelemente enthalten, wie sie sich aus dem Einbau von nicht fluorierten Styrolen, Acrylaten, Methacrylaten, α -Olefinen und dergleichen erhalten lassen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil derartiger Strukturelemente in einem erfindungsgemäßen Copolymeren bis zu etwa 50

% (bezogen auf die Gesamtzahl an Strukturelementen im Copolymeren), beispielsweise bis zu etwa 20 oder bis zu etwa 10 %.

Besonders zum Einbau weiterer Strukturelemente der oben genannten Art geeignete weitere Comonomere sind beispielsweise Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, n-Pentylmethacrylat, iso-Pentylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, iso-Hexylmethacrylat, n-Heptylmethacrylat, iso-Heptylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, iso-Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Tridecylmethacrylat, Caprolacton-2-(methacryloyloxy)ethylester, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Ethylenglykolmethylethermethacrylat, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, iso-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, iso-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, iso-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, Laurylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylacrylat, iso-Decylacrylat, Octadecylacrylat, Isobornylacrylat, Vinylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Ethylenglykolmethyletheracrylat, Di(ethylenglykol)ethyletheracrylat, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(Dipropylamin)propylmethacrylat, Di(ethylenglykol)-2-ethylhexyletheracrylat, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, Stearylacrylat, Acrylnitril, Acrylamid, Styrol, alpha-Methylstyrol, trans-beta-Methylstyrol, 2-Methyl-1-phenyl-1-propen, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, alpha-2-Dimethylstyrol, 4-tert-Butylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, 2,4,6-Trimethylstyrol, 4-Vinylbiphenyl, 4-Vinylanisol, 4-Ethoxystyrol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon oder Vinylfluorid oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können die Strukturelemente der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel II im wesentlichen in beliebiger Abfolge, beispielsweise blockweise oder statistisch verteilt oder alternierend, im Polymerrückgrat enthalten. Es ist jedoch erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Copolymeren die Strukturelemente der allgemeinen Formel I und der allgemeinen Formel II in statistischer Verteilung oder alternierend im Polymerrückgrat enthalten. So können beispielsweise die Strukturelemente der allgemeinen Formel I im wesentlichen durch mindestens ein

Strukturelement der allgemeinen Form II oder ein anderes Monomeres wie oben aufgelistet voneinander isoliert sein. Segmente in denen die Strukturelemente der allgemeinen Formel I alternierend mit einem anderen Strukturelement, beispielsweise einem Strukturelement der allgemeinen Formel II oder einem aus einem der oben aufgezählten Monomeren entstehenden Strukturelement, angeordnet sind, können in beliebiger Abfolge beispielsweise blockweise oder statistisch verteilt im Polymerrückgrat eines erfindungsgemäßen Polymeren enthalten sein.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Copolymeren die funktionellen Gruppen O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$ in möglichst gleichmäßiger Verteilung über das gesamte Polymerrückgrat auf. Vorzugsweise weist eine Abfolge von zehn Strukturelementen im Polymerrückgrat mindestens ein Strukturelement auf, das eine der angegebenen funktionellen Gruppen enthält. Besonders geeignet sind erfindungsgemäße Copolymere, in denen eine Abfolge von höchstens acht oder höchstens fünf Strukturelementen mindestens eine derartige funktionelle Gruppe aufweist.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren lassen sich grundsätzlich auf beliebige Weise herstellen, sofern ein entsprechendes Polymerisationsverfahren zu den gewünschten Polymeren führt. So ist es beispielsweise möglich, die erfindungsgemäßen Copolymeren durch einfache Umsetzung der an der Polymerreaktion beteiligten Monomeren in einem Reaktionsgefäß derart herzustellen, daß die Monomeren bereits zu Beginn der Polymerisation im Reaktionsgefäß in einer Zusammensetzung vorliegen, wie sie der für das Copolymere geplanten Zusammensetzung entspricht.

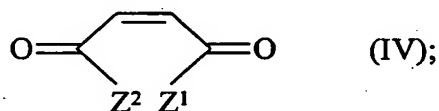
Diese Vorgehensweise führt insbesondere dann zu den erfindungsgemäßen Polymeren, wenn die Copolymerisationsparameter der beteiligten Monomeren so aufeinander abgestimmt sind, daß die entstehenden Polymeren eine im wesentlichen identische Zusammensetzungen aufweisen. Diese Vorgehensweise führt beispielsweise dann zum Erfolg, wenn eine der beteiligten Monomerkomponenten Styrol ist und die andere beteiligte Monomerkomponente Maleinsäureanhydrid ist.

In bestimmten Fällen sollte jedoch zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren eine andere Vorgehensweise gewählt werden. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn die an

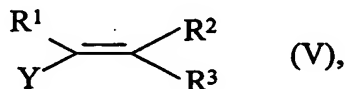
der Polymerisation beteiligten Monomeren aufgrund ihrer Copolymerisationsparameter eher zur Bildung von Homopolymeren neigen und im Rahmen der Copolymerisation im wesentlichen keine Copolymeren entstehen. So lassen sich beispielsweise Copolymere aus Acrylat- oder Methacrylatestern und Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivaten nicht in einheitlicher Form auf die oben beschriebene einfache Weise im Sinne einer "Eintopfreaktion", bei der in die an der Reaktion beteiligten Komponenten bereits zu Beginn der Reaktion vorliegen, herstellen. In diesem Fall muß zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren ein anderer Reaktionsweg beschritten werden.

Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, daß sich Copolymere aus Acrylat- oder Methacrylatestern und Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivaten erhalten lassen, wenn während der Polymerisationsreaktion das entsprechende Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivate im Überschuß vorliegen und der Acrylat- oder Methacrylatester im Verlauf der Polymerisation derart dem Reaktionsgefäß zudosiert wird, daß während der gesamten Polymerisationsreaktion ein im wesentlichen gleichbleibendes Verhältnis der miteinander reagierenden Komponenten vorliegt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymeren, bei dem mindestens ein Monomeres der allgemeinen Formel IV



worin Z^1 und Z^2 die oben angegebene Bedeutung haben, und ein Monomeres der allgemeinen Formel V



worin R^1 , R^2 , R^3 und Y die oben genannte Bedeutung aufweisen, copolymerisiert werden, wobei die Verbindung oder die Verbindungen der allgemeinen Formel IV während der Copolymerisation im Überschuß vorliegen und die Verbindung oder die Verbindungen der

allgemeinen Formel V während der Copolymerisation dem Reaktionsgemisch zugeführt werden.

Vorzugsweise erfolgt das Zuführen der Verbindung oder der Verbindungen der allgemeinen Formel V während der Copolymerisation im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens derart, daß während der gesamten Polymerisationsreaktion einen im wesentlichen konstantes Verhältnis der miteinander polymerisierenden Monomeren vorliegt. Ein entsprechendes Verfahren und dessen Durchführung werden weiter unten im Rahmen des vorliegenden Textes beschrieben.

Wie bereits oben erläutert, können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren Verbindungen der allgemeinen Formel III und V eingesetzt werden, die keine funktionelle Gruppe O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$ tragen. In vielen Fällen ist dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung sogar bevorzugt. In diesen Fällen muß ein nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polymeres zur Lösung oder Emulsionen in Wasser mit entsprechenden funktionellen Gruppen O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$ versehen werden. Wenn ein im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Polymeres beispielsweise Anhydridgruppen trägt, so lassen sich entsprechende funktionelle Gruppen O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{HR}_4$ dadurch in das Polymere einführen, daß die Anhydridgruppe durch Wasser geöffnet wird und die dabei entstehenden Säuregruppen durch eine basische Alkalimetallverbindung oder eine Ammoniumverbindung neutralisiert werden. Entsprechend werden Säuregruppen tragende Polymere vor oder während einer Lösung oder Emulsion in Wasser mit einer basischen Alkalimetallverbindung oder einer Ammoniumverbindung neutralisiert.

Zur Neutralisierung eignen sich grundsätzlich beliebige basische Alkalimetallverbindung, insbesondere jedoch die Hydroxide. Geeignet sind beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in Form ihrer wäßrigen Lösungen. Besonders geeignet und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind jedoch Ammoniumverbindungen, insbesondere Ammoniak. Die basischen Alkalimetallverbindungen oder die Ammoniumverbindungen werden zur Organisation in Form ihrer wäßrigen Lösungen eingesetzt, wobei die Konzentration der wäßrigen Lösungen vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 50 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich zur Herstellung von wäßrigen Zusammensetzungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine wäßrige Zusammensetzung, mindestens enthaltend Wasser und ein erfindungsgemäßes Copolymeres oder ein nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Copolymeres.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält etwa 20 bis etwa 99,99 Gew.-% Wasser, je nach Anwendungsgebiet der Zusammensetzung und Typ des in der Zusammensetzung enthaltenen Copolymeren. Geeignete Zusammensetzungen weisen beispielsweise einen Gehalt an erfindungsgemäßigem Copolymerem von etwa 0,1 bis etwa 40 Gew.-%, beispielsweise etwa 0,5 bis etwa 30 Gew.-% oder etwa 1 bis etwa 20 Gew.-% auf. Wenn eine erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Applikation als Creme oder Paste vorgesehen ist, so kann der Gehalt an erfindungsgemäßen Polymeren die genannten Werte übersteigen und beispielsweise bis zu etwa 80 Gew.-% oder bis zu etwa 70 Gew.-%, beispielsweise bis zu etwa 60 Gew.-% betragen.

Neben Wasser und einem erfindungsgemäßen Copolymeren kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Geeignete weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Hilfslösemittel, Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien und dergleichen.

Geeignet sind hierbei beispielsweise Zusatzstoffe, die eine Verbesserung der Härte oder Kratzfestigkeit (Al_2O_3 , SiO_2) bewirken, die eine Mattierung der Oberfläche (SiO_2 , CaCO_3) bewirken oder die eine gezielte Einstellung der Rauigkeit einer mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelten Oberfläche (SiO_2) bewirken. Die gezielte Einstellung der Rauigkeit der Oberfläche hat dabei beispielsweise das Ziel, das Benetzungsverhalten der beschichteten Oberfläche besonders wasserabweisend und beispielsweise schmutzabweisend zu gestalten. Für eine Verbesserung der Kratzfestigkeit einer mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelten Oberfläche sind beispielsweise Nanoteilchen mit einem Durchmesser von weniger als etwa 125 nm geeignet.

Weitere Zusatzstoffe können beispielsweise der Einfärbung der Formulierung dienen. Hierzu geeignet sind beispielsweise wasserlösliche, ionische Farbstoffe, organische und anorganische Pigmente, Sepia, Knochenkohle, TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit), Bleiweiß $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, Basisches Zinkcarbonat $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_3$, Zinkoxid ZnO , Zirkoniumdioxid ZrO_2 , Zinksulfid ZnS , Lithopone ZnS/BaSO_4 , Ruß, Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Rotes Eisenoxid (Fe_2O_3), Apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, Calciumsulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips), Bariumsulfat BaSO_4 (Schwerspat), Bariumcarbonat BaCO_3 , Calciumsilikate oder andere Silikate (z.B. Kaolin, Talk, Glimmer) oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Der Anteil solcher Zusatzstoffe an einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung bis zu etwa 50 Gew.-% (0 – 30 Gew.-%), vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-%.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung weist dabei beispielsweise die folgenden Inhaltsstoffe auf:

Etwa 20 bis etwa 99 Gew.-%	Wasser
etwa 0,1 bis etwa 80 Gew.-%	Copolymeres
etwa 0 bis etwa 5 Gew.-%	Farbstoffe und Pigmente
etwa 0 bis etwa 10 Gew.-%	Tenside
etwa 0 bis etwa 20 Gew.-%	eines hochsiedenden, hydrophoben Lösemittels.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich darüber hinaus aufgrund ihrer guten Löslichkeit oder Emulgierbarkeit in Wasser als Emulgatoren für fluorhaltige Polymere, die ihrerseits selbst nicht in Wasser löslich oder emulgierbar sind.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann daher auch zusätzlich zu Wasser und einem erfindungsgemäßen Copolymeren und gegebenenfalls einem oder mehreren der oben genannten Zusatzstoffe noch ein fluorhaltiges Polymeres oder ein Gemische aus zwei oder mehr fluorhaltigen Polymeren enthalten, die in Wasser nicht löslich oder selbstemulgierbar sind. Der Anteil solcher fluorhaltiger Polymerer beträgt beispielsweise bis zu etwa 45 Gew.-% (0 – 45 Gew.-%), insbesondere jedoch bis zu etwa 30 oder etwa 20 oder etwa 10 oder etwa 5 Gew.-%.

Geeignete fluorhaltige Polymere sind beispielsweise Polyacrylat- oder Polymethacrylatester fluorierter Alkohole, Polyacrylamide fluorierter Amine, fluorierte Polystyrole, Styrol-(N-fluor)-Maleimid Copolymere, Homo und Copolymere der folgenden Verbindungen:

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2$, $\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, sowie Polysiloxane mit Perfluoralkyl- und Perfluorethersubstituenten.

Lösungen oder Emulsionen der erfindungsgemäßen Copolymeren, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren der oben genannten Zusatzstoffe und weiteren fluorhaltigen Polymeren, lassen sich zur Beschichtung von Oberflächen einsetzen.

Grundsätzlich lassen sich beliebige Materialien mit den erfindungsgemäßen Fluorpolymeren beschichten. Geeignet sind beispielsweise Papier, Pappe, Glas, Metall, Stein, Keramik, Kunststoffe Naturfasern, Kunstfasern, Textilien, Teppiche, Wandbeläge und dergleichen.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich darüber hinaus als Bestandteil von Oberflächenbeschichtungsmitteln, wie sie üblicherweise in wäßriger Form, beispielsweise als Lösung oder Dispersion, angeboten werden. Besonders geeignet sind erfindungsgemäßen Copolymeren als Bestandteil von Dispersionsfarben, die einen wasserunempfindlichen und schmutzabweisenden Anstrich ergeben.

Die Beschichtung von Oberflächen erfolgt dabei durch Aufsprühen, Aufpinseln, Aufrakeln oder sonstiges Auftragen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die entsprechende Oberfläche und anschließendes Trocknen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, bei dem ein erfindungsgemäßes Copolymeres auf eine Oberfläche aufgetragen und anschließend getrocknet wird.

Vorzugsweise wird das Copolymer in Form einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Oberfläche aufgetragen.

Wie bereits oben im Rahmen des vorliegenden Textes erläutert, lassen sich die erfindungsgemäßen Copolymeren, sofern sie bestimmte Strukturvoraussetzungen erfüllen,

beispielsweise durch thermische Behandlung derart beeinflussen, daß ihre Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit nahezu irreversibel verringert wird. Dies geschieht vorzugsweise unter Ringschluß zum Succinimid oder Anhydrid. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Trocknung der Oberflächenbeschichtung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens daher unter Bedingungen durchgeführt, bei denen sich die Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit mindestens eines Copolymeren in der Oberflächenbeschichtung gegenüber seiner ursprünglichen Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit verringert.

Derart beschichtete Oberflächen zeigen eine ausgezeichnete schmutzabweisende Wirkung. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Oberfläche, die mit einem erfindungsgemäßen Copolymeren beschichtet ist.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele:

Monomersynthese

Materialien

1H,1H,2H,2H-Perfluordecylmethacrylat (Apollo) (gesäult über Al_2O_3 (neutral));
1H,1H,2H,2H-Perfluordecylacrylat (Apollo) (gesäult über Al_2O_3 (neutral));
Perfluoroctyliodid (destilliert, Hoechst); Triethylamin (destilliert von CaH_2 , Fluka); 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) (umkrist. aus Methanol, Aldrich); 4-Iodanilin (umkrist. aus Ethanol, Aldrich); Natriumhydrid (60% Suspension in Mineralöl, Fluka); 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyl-1-iodid (Aldrich); Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonansäuremethylester, Perfluor-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecansäuremethylester (Lancaster); 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyl-1-ol (Fluorochem); 3-Buten-1-ol (Aldrich); p-Vinylbenzylchlorid (Aldrich), Tri-n-Butylzinnhydrid (Merck); Lithiumaluminiumhydrid (Merck); Bromessigsäuremethylester (Aldrich); 4-Vinylbenzylchlorid (Aldrich); (Thionylchlorid (Aldrich); Natriumazid (Fluka); Methyl-trioctylammoniumchlorid (Fluka); Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (Merck); Kupferbronze (Aldrich); Essigsäureanhydrid (Aldrich); Natriumsulfat (wasserfrei)

(Fluka); Natriumhydrogencarbonat (Merck); Toluol (dest. von Natrium/Benzophenon, Fluka); Xylol (dest. von Natrium/Benzophenon, Merck); Ether (Diethylether) (dest. von Natrium/Benzophenon, Fluka); THF (dest. von Kalium/Benzophenon, Fluka); Dichlormethan (dest. von P_4O_{10} , Fluka); Chloroform (dest. von P_4O_{10} , Fluka); DMF (fraktioniert dest. von CaH_2); 1,1,2-Trichlortrifluorethan (Freon 113) (Merck); Petrolether (Fluka); Dimethylsulfoxid (DMSO) (Fluka).

So weit nichts anderes angegeben wird, wurden alle Reagenzien ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Synthese von Hexafluorpropenoxidalkoholen ($HFPO_xOH$, $x = 3,4,5$)

In einem 500 mL Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Trockenrohr, Tropftrichter und KPG-Rührer, werden 8 g Lithiumaluminiumhydrid (210,5 mmol) in 300 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend werden vorsichtig (Schaumbildung) 70 g Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonansäuremethylester (136,2 mmol) in 100 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Der Reaktionsansatz wird dann über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, vernichtet man überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Salzsäure (Schaumbildung). Das Produkt wird dreimal aus der wäßrigen Phase mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Freon-113 extrahiert und die organische Phase mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um letzte Spuren von Lithiumaluminiumhydrid zu vernichten. Die wäßrigen Phasen werden vereinigt und nochmals mit Dichlormethan/Freon-113 extrahiert. Man trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und rotiert das Lösungsmittel ab. Zur Reinigung destilliert man im Ölpumpenvakuum.

Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

1H,1H-Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonan-1-ol ($(HFPO)_3OH$), 1H,1H-Perfluor-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecan-1-ol ($(HFPO)_4OH$), 1H,1H-Perfluor-2,5,8,11-tetramethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecan-1-ol ($(HFPO)_5OH$).

Synthese von 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluordodecan-1-ol

In einen 250 mL Dreihalskolben, versehen mit Liebigkühler, Gummiseptum und einem Glasstopfen, gibt man 38.2 g (70 mmol) Perfluorooctyliodid und 8.6 mL (100 mmol) 3-Buten-1-ol. Die Mischung wird bei 80°C in einer Argonatmosphäre homogenisiert und über 45 min hinweg 175 mg AIBN in kleinen Portionen zugesetzt. Nach Ende der Zugabe, läßt man weitere 5 h bei 80°C rühren. Das Produkt sublimiert in den Liebigkühler und kann durch Klopfen an die Kühlerwand wieder in den Reaktionskolben zurückgeführt werden. Um eine Zersetzung des Iodids bei einer Aufreinigung zu vermeiden, wurde das rohe 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-3-Iod-perfluordodecan-1-ol durch Zugabe von Tri-n-Butyl-Zinn direkt zum 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluordodecan-1-ol reduziert. Unter Argon gibt man zur Reaktionsmischung 70 mL Toluol und 1.1 g AIBN. Über eine Spritze werden 37 mL (140 mmol) Tri-n-Butyl-Zinn zugegeben. Der mit einem Rückflußkühler versehene Kolben wird 18 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 70°C gießt man in 600 mL destilliertes Methanol um reaktive Reste zu vernichten. Nach Entfernen des Methanols kristallisiert man aus Toluol um.

Chlorierung von fluorierten Alkoholen

In einem 250 mL Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Gummiseptum und einem Glasstopfen, werden 40 mmol Fluoralkohol in 200 mL Toluol gelöst und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zuerst 40 mmol Triethylamin und danach langsam 120 mmol Thionylchlorid über eine Spritze zugetropft. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei 80°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das entstandene Hydrochlorid abgesaugt und die Toluollösung bis auf 100 mL eingengt. Die organische Phase wird zweimal mit 10% wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt zweimal im Vakuum über eine Vigreuxkolonne destilliert. Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluordodecylchlorid, 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxadodecylchlorid ((HFPO)₃OCH₂CH₂Cl), 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8,11-trimethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecylchlorid ((HFPO)₄OCH₂CH₂Cl).

Synthese von Fluoralkylaziden (Phasentransferkatalysiert)

In einen 100 mL Kolben mit Liebigkühler, gibt man eine 25% wäßrige Lösung von Natriumazid (70 mmol) mit dem Phasentransferkatalysatoren (5% Methyltrisioctylammoniumchlorid pro mol Halogenverbindung) und das Fluorhalogenid (35 mmol). Es wird bei 90-100°C gerührt und der Fortgang der Reaktion mittels GC überwacht. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn alles Halogenid verbraucht ist und die wäßrige Phase abdekantiert. Eine Aufreinigung des Produkts ist nicht nötig. Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

1H,1H,2H,2H-Perfluordecyl-1-azid, 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluordodecyl-1-azid, 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxadodecyl-1-azid ((HFPO)₃OCH₂CH₂-N₃), 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8,11-trimethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecyl-1-azid ((HFPO)₄OCH₂CH₂N₃).

Synthese von Fluoralkylaminen

In einen 500 mL Kolben, mit Rückflußkühlerkühler und Tropftrichter, tropft man 100 mL einer etherischen Lösung von 10 mmol eines fluorierten Azids in eine Suspension von 15 mmol Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Ether. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so gewählt, daß der Ether unter Rückfluß siedet und läßt dann für weitere 5 Stunden unter Rückfluß kochen. Durch Zugabe von feuchtem Ether, gefolgt von Wasser, wird überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid vernichtet. Die unlöslichen Salze werden abgetrennt, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Nach trockenem über Natriumsulfat und entfernen des Ethers, wird das Produkt im Vakuum destilliert. Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

1H,1H,2H,2H-Perfluordecyl-1-amin, 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluordodecyl-1-amin, 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxadodecyl-1-amin ((HFPO)₃OCH₂CH₂-NH₂), 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8,11-trimethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecyl-1-amin ((HFPO)₄OCH₂CH₂NH₂).

Synthese von 4-Perfluorooctylanilin

In einem 100 mL Rundkolben mit Rückflußkühler, erhitzt man eine Suspension von 5.7 g (26 mmol) 4-Iodanilin, 15.7 g (28.9 mmol) Perfluorooctyliodid und 5.5 g (86.7 mmol) Kupferbronze in 50 mL DMSO 20 h auf 120°C. Die heiße Suspension wird filtriert um überschüssige Kupferbronze und Cu(I)-iodid zu entfernen. Man gibt 100 mL Ether und 100 mL dest. Wasser zu und läßt für 10 Minuten rühren. Die organische Phase wird abgetrennt und 3-mal mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Ethers wird das Produkt destilliert.

Synthese von p-Perfluoralkyl-ethylenoxymethyl-styrol

Der Perfluoralkohol (80 mmol) wird in 160 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 160 mL 50 Gew.-% wäßrige NaOH-Lösung sowie 8 mmol TBAH. Unter heftigem Rühren, gibt man 88 mmol p-Vinylbenzylchlorid zu, worauf eine Farbveränderung nach gelb eintritt. Nach 18 h bei 40°C trennt man die orange Phase ab, wäscht einmal mit verdünnter HCl sowie dreimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Filtration und entfernen des Lösungsmittels erhält man braune, ölige Flüssigkeiten. Reinigung erfolgt durch Destillation im Hochvakuum (C4-Perfluorcarbonsegment; farblose, ölige Flüssigkeit), Säulenchromatographie über Kieselgel (C6-Perfluorsegment; farblose, ölige Flüssigkeit) oder durch wiederholtes umkristallisieren aus Methanol (C8- und C10-Perfluorsegment; farbloser Feststoff). Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$, $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$, $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$, $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{-OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$

Synthese von p-Oligohexafluorpropenoxid-oxymethyl-styrol (Styrol-HFPO_n)

Der Perfluoralkohol (15 mmol) wird in einer Mischung aus 30 mL Dichlormethan und 30 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 30 mL 50 wt-% wäßrige NaOH-Lösung sowie 1.5 mmol TBAH. Unter heftigem Rühren, gibt man 16.65 mmol p-Vinylbenzylchlorid zu, worauf eine Farbveränderung nach gelb eintritt. Nach 48 h bei 40°C trennt man die orange Phase ab, wäscht einmal mit verd. HCl sowie dreimal mit Wasser und

trocknet über Natriumsulfat. Nach Filtration und entfernen des Lösungsmittels erhält man gelbe, ölige Flüssigkeiten. Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

p-1H,1H-Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonan-oxymethyl-styrol, p-1H,1H-Perfluor-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecan-oxymethyl-styrol, p-1H,1H-Perfluor-2,5,8,11-tetramethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecan-oxymethyl-styrol.

Synthese von 1H,1H,2H,2H-Perfluoralkylmethacrylat

In einen 250 mL Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinlaß und Gummiseptum gibt man 43 mmol 1H,1H,2H,2H-Perfluoralkyl-1-ol sowie 5 mmol 4-Dimethylaminopyridin und spült mit Stickstoff. Man gibt 100 mL frisch destilliertes Dichlormethan und 20 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan in den Kolben und tropft dann langsam zuerst 40 mmol Methacrylsäureanhydrid, gefolgt von 45 mmol Triethylamin, durch ein Septum zu. Die Lösung wird für 18h bei 30°C gerührt. Anschließend mit Wasser, verdünnter Salzsäure, 4% wäßriger Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach trocknen mit Natriumsulfat und abfiltrieren wird das Lösungsmittel entfernt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit. Das Monomer über eine kurze Säule aus neutralem Aluminiumoxid (ICN) und Molekularsieb (4 Å) gereinigt und getrocknet. Als Laufmittel dient THF. Die Monomerlösung in THF wird bei -20°C über Molekularsieb aufbewahrt. Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

1H,1H,2H,2H-Perfluorhexylmethacrylat.

Synthese von Hexafluorpropenoximethacrylat (HFPO_xMA, x = 3,4,5)

In einen 250 mL Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinlaß und Gummiseptum löst man 31 mmol HFPO_xOH (x = 3,4,5) und 3.6 mmol Dimethylaminopyridin in einer Mischung aus 75 mL Dichlormethan und 25 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan. Man tropft langsam 30 mmol Methacrylsäureanhydrid, gefolgt von 30 mmol Triethylamin, durch ein Septum zu. Die Lösung wird für 18h bei 30°C gerührt. Anschließend mit Wasser, verdünnter Salzsäure, 4% wäßriger Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Dichlormethan/1,1,2-Trichlortrifluorethan extrahiert, die org.

Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit. Das Monomer über eine kurze Säule aus neutralem Aluminiumoxid (ICN) und Molekularsieb (4 Å) gereinigt und getrocknet.

Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert: 1H,1H-Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxadodecylmethacrylat, 1H,1H-Perfluor-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxapentadecylmethacrylat, 1H,1H-Perfluor-2,5,8,11-tetramethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecylmethacrylat.

Copolymerisation von fluorierten Styrolderivaten mit Maleinsäureanhydrid

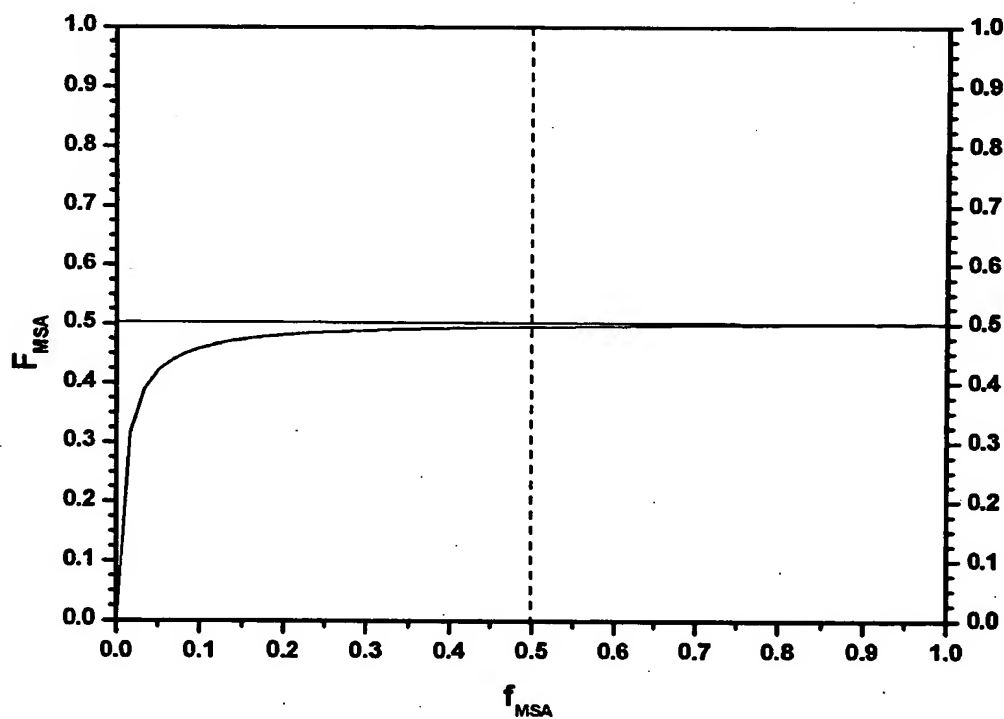


Abbildung 1: Copolymerisationsdiagramm für die Polymerisation von MSA mit Styrol (Chapman C. B., Valentine L., *J. Polym. Sci.*, **34** (1959) 319)

Wie Abbildung 1 zeigt, copolymerisiert Styrol mit MSA in einem weiten Mischungsbereich alternierend. Zwei Erklärungen für dieses Verhalten wurden vorgeschlagen. Alternierende Copolymerisation aufgrund polarer Effekte bei der Resonanzstabilisierung der radikalischen Zwischenstufen oder aufgrund der Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen Styrol und MSA. Ausschlaggebend sind in beiden Fällen der elektronenreiche Charakter des Styrols und der elektronenarme Charakter des MSA. Die Fluorcarbonsubstituenten des hier

polymerisierten p-Perfluoralkylstyrols sind ausreichend vom aromatischen Ringsystem entfernt, um keinen ausschlaggebenden Einfluß auf den elektronischen Charakter des aromatischen Rings auszuüben. Es kann also auch in dem hier vorliegenden Fall mit einer alternierenden Polymerisation von MSA mit dem perfluoralkylsubstituierten Styrol gerechnet werden.

Versuchsvorschrift Polymerisation von perfluoralkylsubstituierten Styrolen mit MSA

In einem 100mL Rundkolben mit Septum werden Maleinsäureanhydrid (4.6mmol) und Styrol- R_F (4.6mmol) in 30mL Ethylmethylketon gelöst. Das Lösungsmittel wird entgast und mit Argon geflutet, um Sauerstoff zu verdrängen. Man gibt 31mg (4mol-%) AIBN zu und spült mit Argon. Die Reaktionslösung wird 9h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und in Methanol gefällt. Das Polymer wird abfiltriert und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Tabelle 1 und 2 listen Beispiele für die Ansätze und die Charakterisierung der dargestellten Polymere

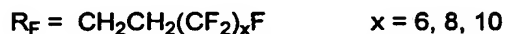
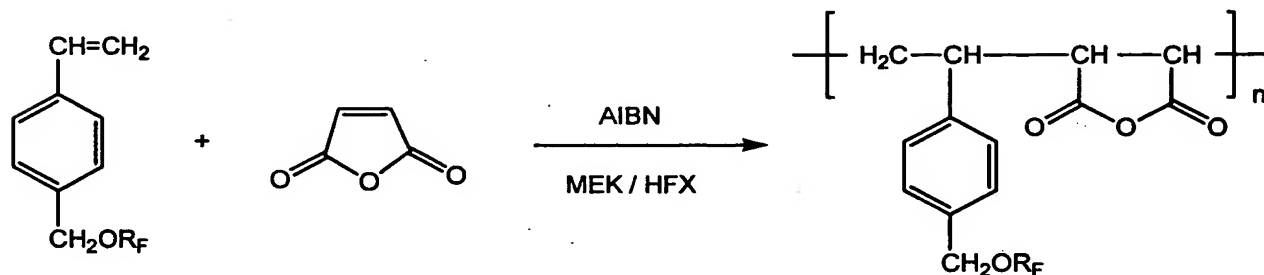


Tabelle 1: Ansätze für die radikalische Polymerisation von perfluoralkylsubstituierten Styrolen mit MSA

Monomer	MSA _{Feed} [mg]	Fluor- monomer _{Feed} [mg]	AIBN [mg]	MEK : HFX [Anteile]
Styrol-F ₆	451	2208	31	5:5
Styrol-F ₈	451	2668	31	5:5
Styrol-F ₁₀	451	3128	31	5:5
Styrol-HFPO ₄	451	3514	31	5:5
Styrol-HFPO ₅	451	4278	31	5:5

Die Bezeichnungen F₆ bis F₈ betreffen dabei die in obenstehendem Formelschema mit x = 6, 8 und 10 bezeichneten Reste während die Bezeichnungen HFPO₄ und HFPO₅ Styroltypen der im obigen Formelschema mit x = 2, 3, 4 bezeichneten Reste mit Propylenoxyd-Grundgerüst betreffen.

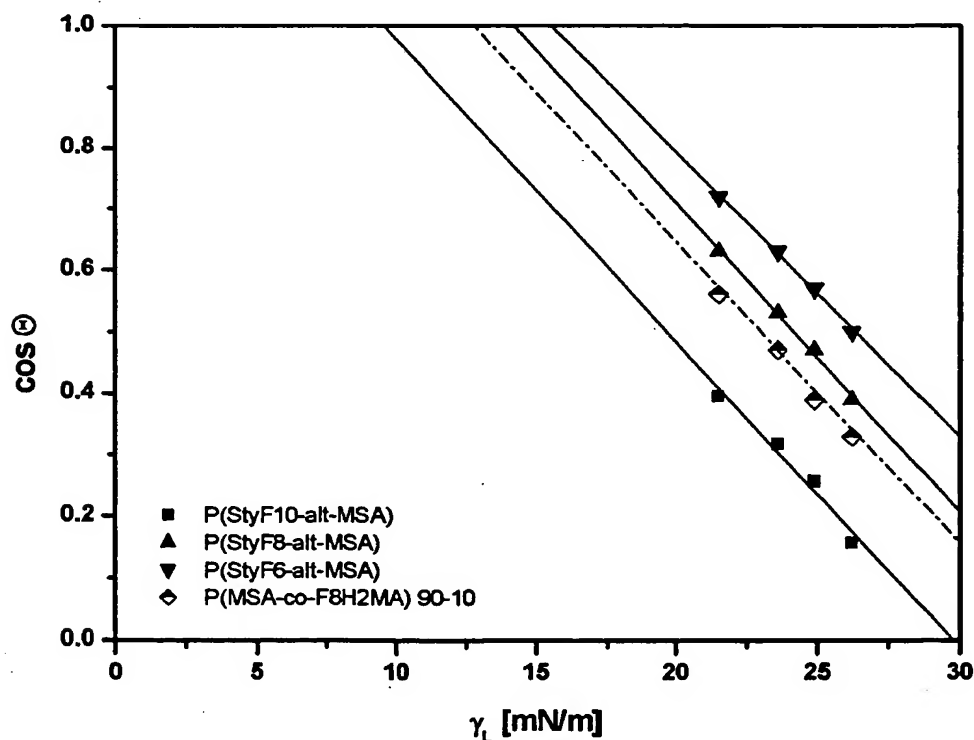
Tabelle 2: Molekulargewichte, Ausbeuten, sowie Schmelz- und Glasktemperaturen der dargestellten Fluoralkylstyrol-MSA Copolymere

Copolymer	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w / M _n	MSA ^a _{ist} [wt-%]	Ausbeute (%)	T _g ^b [°C]	T _m ^b [°C]
P(Styrol-F ₆ -co-MSA) (THF)	10	18	1,8	43,6	85	164	202
P(Styrol-F ₈ -co-MSA) (Freon)	18	31	1,7	46,6	89	166	234
P(Styrol-F ₁₀ -co-MSA) (Freon)	12	25	2,1	52,1	88	169	217
P(Styrol-HFPO ₄ -co-MSA) (Freon)	54	76	1,4	50,5	65	50	-
P(Styrol-HFPO ₅ -co-MSA) (Freon)	109	205	1,9	53,5	70	-	-

^a Elementaranalyse, ^b DSC, 2. Aufheizen, 10°/min

Benetzungsverhalten dünner Filme der Styrolcopolymeren

Um einen Vergleich der öl- und wasserabweisenden Eigenschaften der Copolymere zu ermöglichen, wurden dünne Filme der Polymeren für die Oberflächencharakterisierung aus einer 1 wt-% Lösung (HFX, 1:1 HFX/THF) auf Glasplättchen aufgeschleudert. Die Abscheidung aus einer organischen, unpolaren Lösung begünstigt die Orientierung der Fluorgruppen zur Oberfläche. In allen Fällen ergaben sich klare Filme. Die Proben wurden für 2h bei 150°C getempert. Die Benetzbarkeit dieser Filme durch eine Serie von n-Alkanen wurde nach der statistischen Methode des liegenden Tropfens bestimmt. Es wurde ein Goniometer G40 von Krüss, mit Temperierkammer, Videomeßsystem G1041 und PDA 10 Software verwendet. Die Werte für die kritische Oberflächenspannung γ_c wurde mit Hilfe der Zisman-Gleichung¹ ($\cos\Theta = 1+m(\gamma_L-\gamma_c)$) und nach Girifalco-Good-Fowkes-Young² ($\cos\Theta = -1+2(\gamma_{SD})^{1/2} \gamma_L^{-1/2}$) bestimmt (Abb 2 und Abb 3).



- 1: W. A. Zisman in *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Adv. In Chemistry Series Vol. 43, R.F. Gould (ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1964
- 2: F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 382; F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem*, **56** (1964) 40; L. A. Girafalco, R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 904

Abbildung 2: Auftragung nach Zisman für P(StyF_x-alt-MSA) Polymere mit unterschiedlichem Anteil an MSA im Polymer. Benetzende Flüssigkeiten: n-Hexadecan ($\gamma_L = 27,6$ mN/m), n-Dodecan ($\gamma_L = 25,1$ mN/m), n-Decan ($\gamma_L = 24,0$ mN/m), n-Octan ($\gamma_L = 21,8$ mN/m), aufgezogen aus THF/HFX 1:1

Alle gemessenen Polymeren besitzen sehr niedrige Oberflächenspannungen, die eine Orientierung der fluorierten Seitengruppen zur Oberfläche hin nachweisen (Tabelle 3). Die Werte nehmen mit zunehmender Länge der Perfluoralkylketten ab.

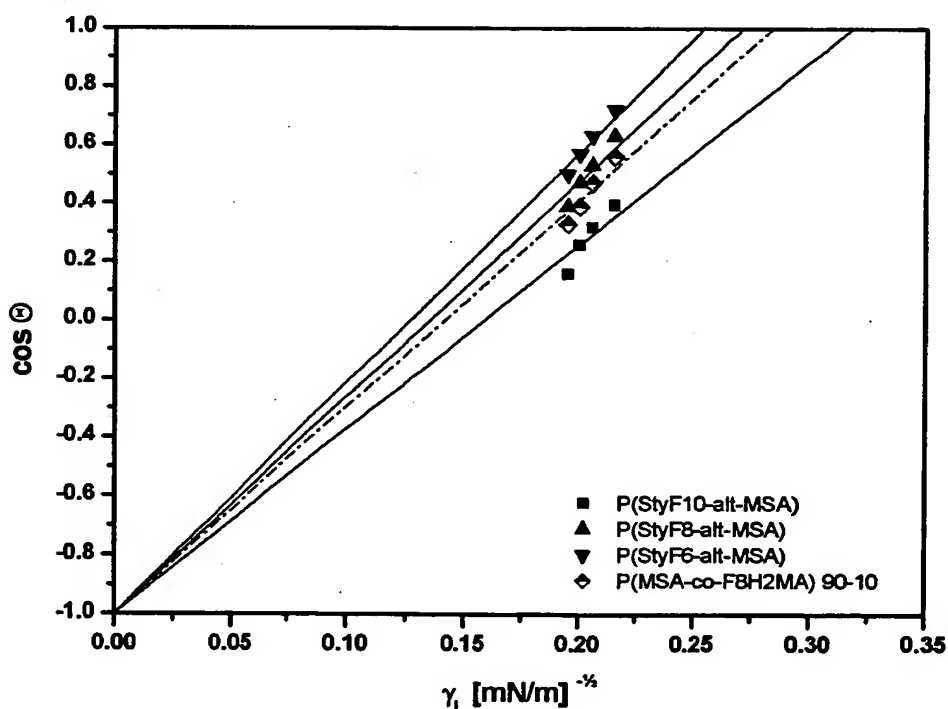


Abbildung 3: GGFY-Auftragung für P(StyFx-alt-MSA) Polymere mit unterschiedlichem Anteil an MSA im Polymer. Benetzende Flüssigkeiten: n-Hexadecan ($\gamma_L = 27,6 \text{ mN/m}$), n-Dodecan ($\gamma_L = 25,1 \text{ mN/m}$), n-Decan ($\gamma_L = 24,0 \text{ mN/m}$), n-Octan ($\gamma_L = 21,8 \text{ mN/m}$)

Tabelle 3: Kritische Oberflächenspannung γ_c (nach Zisman) und dispersiver Wechselwirkungsanteil der Oberflächenenergie γ_s^D (nach GGFY), sowie die Kontaktwinkel gegen Hexadecan der aus HFX/THF (1:1) Lösung abgeschiedene und bei 150°C getemperten Filme

Polymer	γ_c [mN/m]	γ_s^D [mN/m]	$\Theta_{\text{Hexadecan}}$ [Grad]	$\Theta_{\text{Hexadecan}}$ 2h/150°C [Grad]
P(StyF10-alt-MSA)	10	10	81	78
P(StyF8-alt-MSA)	14	14	67	73
P(StyF6-alt-MSA)	16	15	60	71
P(Styrol-HFPO ₄ -co-MSA)	9	12	76	75
P(Styrol-HFPO ₅ -co-MSA)	8	11	78	78

Wegen der hohen Glasübergangstemperaturen und der Schmelzübergänge, ließ sich eine maximale Öl- und Wasserabweisung teilweise erst nach Tempern erreichen. Dies war nicht der Fall für die Polymerverbindungen, bei denen anstelle eines Perfluoralkylrestes ein HFPO-Oligomer als Substituent der Styroleinheiten eingeführt wurde.

Darstellung wäßriger Emulsionen von P(Sty-R_F-co-MSA)

Wegen der hohen Glasübergangstemperaturen und der Schmelzumwandlung sind für die Lösung/Emulgierung der Polymere oft relativ hohe Temperaturen notwendig. Teilweise kann eine Herstellung der Emulsionen nur unter Druck z.B. mit Hilfe eines Hochdruckhomogenisators (Avestin, Heidelberg) erfolgen. Zusatz einer kleinen Menge eines

fluorierten Lösemittels (HFX, Perfluordecalin) in der Größenordnung der eingewogenen Menge Fluorpolymer kann die Emulgierbarkeit deutlich verbessern.

Versuchsvorschrift:

P(StyF6-alt-MSA) (400 mg) werden mit 4 mL wäßriger 10% ammoniakalischer Lösung versetzt und bei 60°C gerührt. Anschließend wird der überschüssige Ammoniak bei 50°C ausgetrieben und wenige Minuten bei ca. 1000 bar mit dem Emulsiflex C5 homogenisiert. Man erhält eine milchig-trübe, schäumende Emulsion. Nichtemulgierte Anteile liegen unter 5 % der Einwaage und können durch Filtration abgetrennt werden. Die Emulsionen sind über Wochen stabil.

Beschichtung eines Substrats mit den Emulsionen und Messung der Benetzbarkeit der Schichten (Randwinkelmessungen)

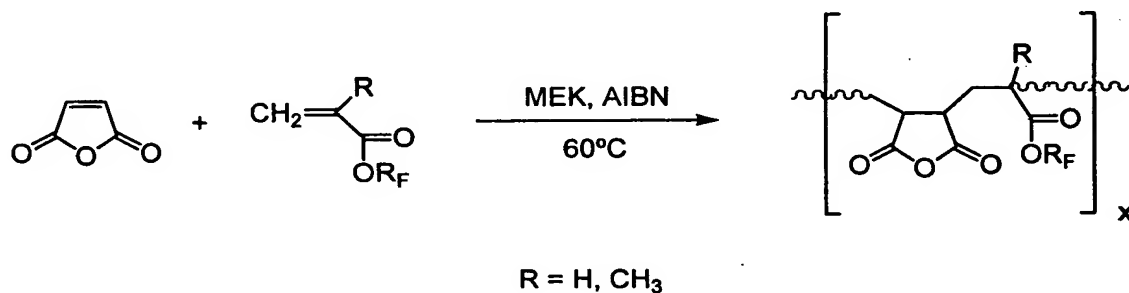
Ein dünner Film einer 1 Gew.-% wäßrigen Lösung von P(StyF6-alt-MSA) wurde auf ein Glasplättchen aufgeschleudert und anschließend für 11 Stunden bei 120°C getempert. Die Benetzbarkeit dieser Filme durch eine Serie von n-Alkanen wurde nach der Methode des liegenden Tropfens bestimmt. Es wurde ein Goniometer G40 von Krüss, mit Temperierkammer, Videomeßsystem G1041 und PDA 10 Software verwendet. Die Werte für die kritische Oberflächenspannung γ_c wurde mit Hilfe der Zisman-Gleichung ($\cos\Theta = 1 + m(\gamma_L - \gamma_c)$) und nach Girifalco-Good-Fowkes-Young ($\cos\Theta = -1 + 2(\gamma_s^D)^{1/2} \gamma_L^{-1/2}$) bestimmt. Der Wert entspricht dem der getemperten, aus HFX abgeschiedenen Probe.

Polymeres	γ_c [mN/m]	γ_s^D [mN/m]	$\Theta_{\text{Hexadecan}}$ [Grad]
P(StyF6-alt-MSA) aus Wasser	9	12	72

Copolymerisation von Acrylaten/Methacrylaten mit Maleinsäureanhydrid

Die Copolymerisation von Acrylaten und Methacrylaten mit MSA erfolgt unter bevorzugtem Einbau der Acrylate und Methacrylate. Damit ist es bei Vorgabe aller Monomere zu Beginn

der Polymerisation nicht möglich, ein einheitliches Produkt zu erhalten. Methacrylate und Acrylate mit Perfluoralkylsubstituenten können in ihrem Copolymerisationsverhalten grundsätzlich von nichtfluorierten Methacrylaten/Acrylaten abweichen.



Bestimmung der Copolymerisationsparameter für P(MSA-co-F8H2MA)

In einem Zweihalskolben werden AIBN (4mol-%), Maleinsäureanhydrid und fluoriertes Methacrylmonomeres in 20 mL eines Gemisches aus Ethylmethylketon und einem fluoriertem Hilfslösemittel (1:1) gelöst. Das Lösungsmittel wird durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Unter Stickstoffgegenstrom wird ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht, durch das Proben entnommen werden können. Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_{MSA} und $r_{F-Monomer}$ wurden verschiedene Monomeranteile an MSA und MMA-F8H2 zu kleinen Umsätzen (< 10Gew.%) polymerisiert und deren Zusammensetzung mittels 1H -NMR bestimmt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Feed-Zusammenetzung und MSA-Gehalt im Polymer in mol-%

MSA	F8H2MA	MSA ^a Polymer
25	75	8
50	50	15
75	25	30
90	10	40

^a 1H -NMR

Die Copolymerisationsparameter wurden durch anpassen der Copolymerisationsgleichung (1) die experimentell erhaltenen Datenpunkte bestimmt.

$$F_{\text{MSA}} = \frac{r_{\text{MSA}} \cdot f_{\text{MSA}}^2 + f_{\text{MSA}} \cdot f_{\text{F}_8\text{H}_2\text{MA}}}{r_{\text{MSA}} \cdot f_{\text{MSA}}^2 + 2 \cdot f_{\text{MSA}} \cdot f_{\text{F}_8\text{H}_2\text{MA}} + r_{\text{F}_8\text{H}_2\text{MA}} \cdot f_{\text{F}_8\text{H}_2\text{MA}}^2} \quad (1)$$

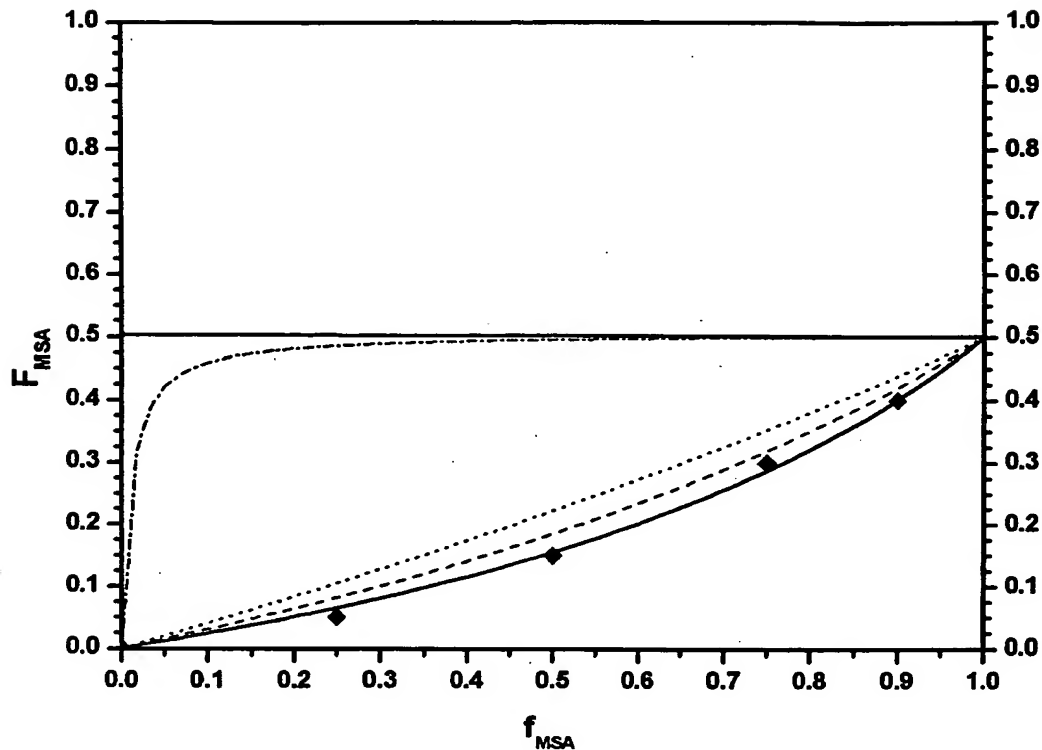


Abbildung 4: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von MSA mit F8H2MA (—), Methylmethacrylat¹ (- - -), Methylacrylat² (····) und Styrol¹ (- · -)

- 1: Mayo F. R., Lewis F. M., Walling C. *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 1529
 2: Rätzsch M. Arnold M., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, (1987) 507

Darstellung von P(MAR_F-co-MSA) bei gleichzeitiger Vorgabe der Monomere zu Beginn.

Nach einer ersten Methode wurden zum Vergleich mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren Acrylate und Methacrylate durch einfaches Zusammengeben der Monomeren vor Beginn der Polymerisation dargestellt.

Versuchsvorschrift

In einem Schraubdeckelglas mit Septum werden AIBN (4mol-%, bezogen auf Fluormonomer), Maleinsäureanhydrid und fluoriertes Acryl- bzw. Methacrylmonomer in 20 mL Ethylmethylketon oder einem Gemisch aus Ethylmethylketon und Hexafluorxyllol gelöst (Tabelle 5). Das Lösungsmittel wird entgast und mit Argon gespült, um Sauerstoff zu verdrängen. Die Reaktionslösung wird bei 60°C in einem Schüttler gerührt und mit Methanol ausgefällt. Das Polymere wird abfiltriert und im Vakuum bei 80°C getrocknet.

Tabelle 5: Einwaage und Lösungsmittelgemische bei der Copolymerisation von Acrylaten/-Methacrylaten mit Maleinsäureanhydrid

Monomer	MSA _{Feed} [mol-%]	Fluor- monomer _{Feed} [mol-%]	MEK : HFX [Anteile]	MSA _{Polymer} (Elementaranalyse) [mol-%]	Ausbeute [%]
F8H2MA	30	70	10:0	7	59
F8H2MA	30	70	8:2	8	63
F8H2MA	30	70	5:5	10	80
F8H2MA	50	50	10:0	12	76
F8H2MA	50	50	8:2	16	67
F8H2MA	50	50	5:5	15	71
F8H2MA	66	33	10:0	32	76
F8H2MA	66	33	5:5	31	79
F8H2MA	75	25	5:5	34	60
HFPO3MA	66	33	5:5	30	50
HFPO3MA	75	25	5:5	36	45
HFPO5MA	66	33	2:8	25	46
F8H2A	30	70	10:0	8	50
F8H2A	30	70	8:2	8	46
F8H2A	50	50	10:0	13	44
F8H2A	50	50	8:2	13	39
F8H2A	50	50	5:5	15	40
F8H2A	66	33	5:5	33	50

F8H2MA: 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyl-methacrylat
F8H2A: 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyl-acrylat
HFPO3MA: 1H,1H-Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxadodecyl-methacrylat
MSA: Maleinsäureanhydrid

Die Versuchsprodukte waren in ihrer Zusammensetzung teilweise uneinheitlich, wie es entsprechend der Copolymerisationsparameter für Methacrylate und MSA nicht anders zu erwarten ist. Man findet sehr breite Molekulargewichtesverteilungen ($M_w/M_n \gg 2$), wobei das mittlere Molekulargewicht mit zunehmendem Anteil an MSA in der Monomermischung abnimmt (siehe Abb. 5). Die Abbildung zeigt auch, daß die erzielten Molekulargewichte von der Zusammensetzung des Lösemittels abhängen. Je polarer die eingesetzten Lösemittelgemische waren und je schlechter somit die MA-R_F-Monomere gelöst wurden, um so deutlicher hat sich der molekulargewichtsbegrenzende Effekt der MSA Zugabe bemerkbar gemacht.

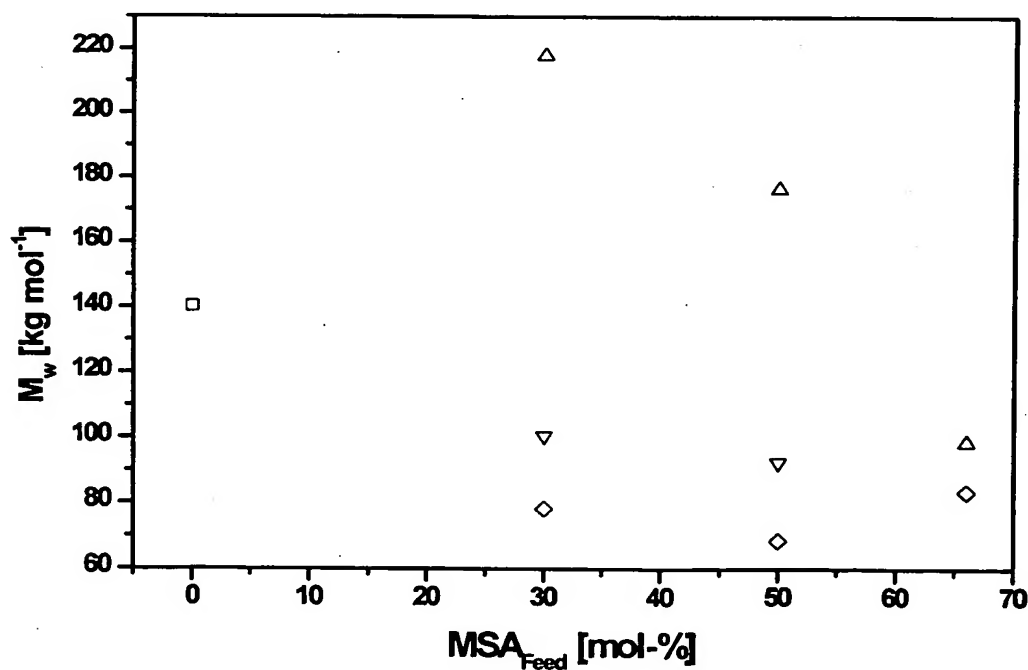


Abbildung 5: Auftragung der Molekulargewichte von P(F8H2MA-co-MSA) gegen den MSA-Feeds. MEK:HFX=50:50 (Δ), MEK:HFX=80:20 (∇), MEK=100 (\diamond), MEK:HFX=50:50 (F8H2MA Homopolymer) (\square)

Neben der Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts findet man auch eine Uneinheitlichkeit in der Comonomer-Zusammensetzung. Dabei hängt der Anteil an MA-R_F-reichen Polymerketten von der Einwaage an MSA und von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ab. Bei einer Erhöhung des MSA-Anteils wird der Anteil an Fluorhomopolymer bzw. fluorreichen Polymeren zurückgedrängt. Um den Anteil an MSA-reichen Copolymeren abzuschätzen, wurde die Löslichkeit/Emulgierbarkeit der Proben in ammoniakalischem Wasser bestimmt. Hierzu wurden die einzelnen Polymerproben in Ammoniakwasser aufgenommen und der unlösliche Rückstand abgetrennt. Der wasserlösliche Anteil besteht aus MSA reichen Copolymeren. Die Rückstände bestehen aus fluorreichen Polymeren, wie mittels IR-Spektroskopie (Esterbande) und Elementaranalyse nachgewiesen werden kann.

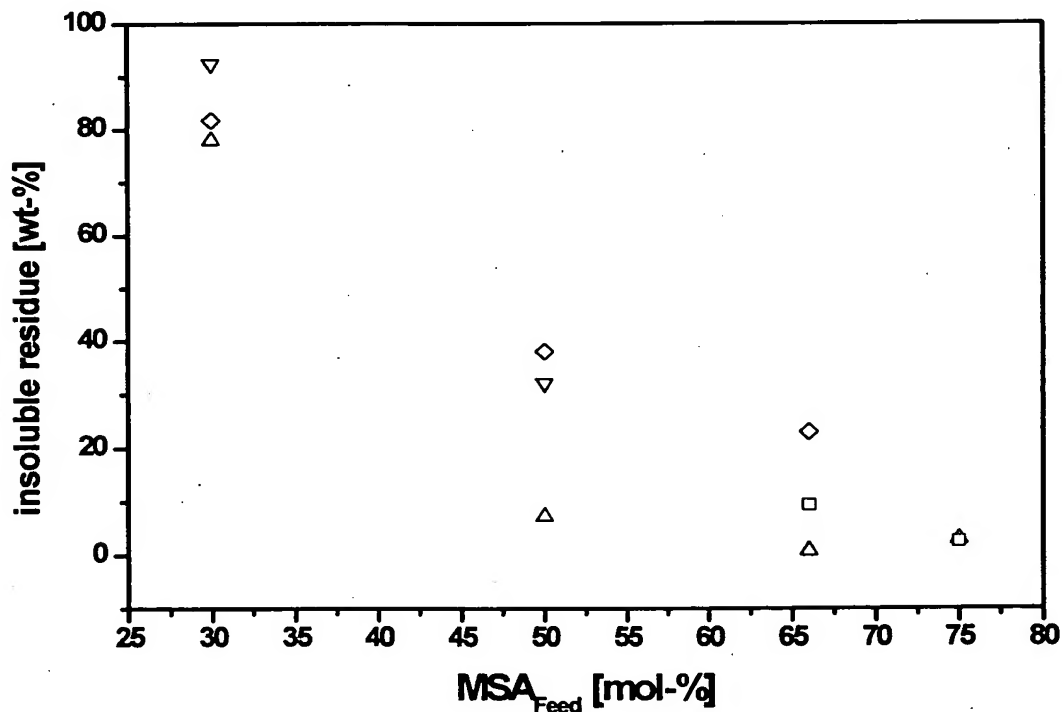


Abbildung 6: Auftragung des Anteil an unlöslichem Rückstand von F8H2MA-MSA Copolymeren gegen den MSA-Anteil. MEK:HFX=50:50 (Δ), MEK:HFX=80:20 (∇), MEK=100 (\diamond), MEK:HFX=50:50 (HFPO3MA) (\square)

Beispiel Selbstemulgierung

Polymerisation bei kontinuierlicher Zudosierung von (Meth)acrylat-Monomerem

Um eine gleichmäßige Zusammensetzung der Copolymeren zu erreichen, wurde die Copolymerisation der perfluorcarbonsubstituierten Methacrylate mit MSA unter kontinuierlicher Zudosierung durchgeführt. Entsprechend dem Copolymerisationsdiagramm kann ein hoher MSA-Anteil erreicht werden, wenn man 90 mol-% MSA vorlegt, und die während der Reaktion verbrauchte Menge an Methacrylat und MSA kontinuierlich nachdosiert. Voraussetzung hierfür ist neben einer Kenntnis der Copolymerisationsparameter auch die der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Versuchsvorschrift zur Bestimmung von Zeit-Umsatz-Kurven und Bestimmung der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeiten für P(F8H2MA-co-MSA)

In einem Zweihalskolben werden AIBN (4 mol-%), Maleinsäureanhydrid und fluoriertes Methacrylmonomer in 20 mL eines Gemisches aus Ethylmethyleketon und HFX (1:1) gelöst. Das Lösungsmittel wird durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Unter Stickstoffgegenstrom wird ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht, durch das Proben für die Bestimmung des Umsatzes entnommen wurden.

MSA : F8H2MA [Anteile]	AIBN [mg]	MSA [mg]	F8H2MA [mg]
25 : 75	33	123	2000
50 : 50	49	368	2000
75 : 25	99	1105	2000
10 : 90	247	3207	2000

Abbildung 7 zeigt zwei Zeit-Umsatz-Kurven für die Copolymerisation von F8H2MA und MSA bei unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die Meßpunkte wurden mit Hilfe von Formel (2) angepasst. Fittparameter sind der maximal mögliche Umsatz U_{max} , die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante v und die Polymerisationszeit t .

$$Umsatz = U_{max} \cdot [1 - e^{-v \cdot t}] \quad (2)$$

Beide Graphen besitzen dieselben Anfangssteigungen, d.h. die Geschwindigkeit, mit der Polymer gebildet wird, ist in beiden Fällen vergleichbar. Zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit für spätere Zudosierungsexperiment wurde die Steigung von je vier Meßpunkten durch lineare Regression bestimmt (Abbildung 8).

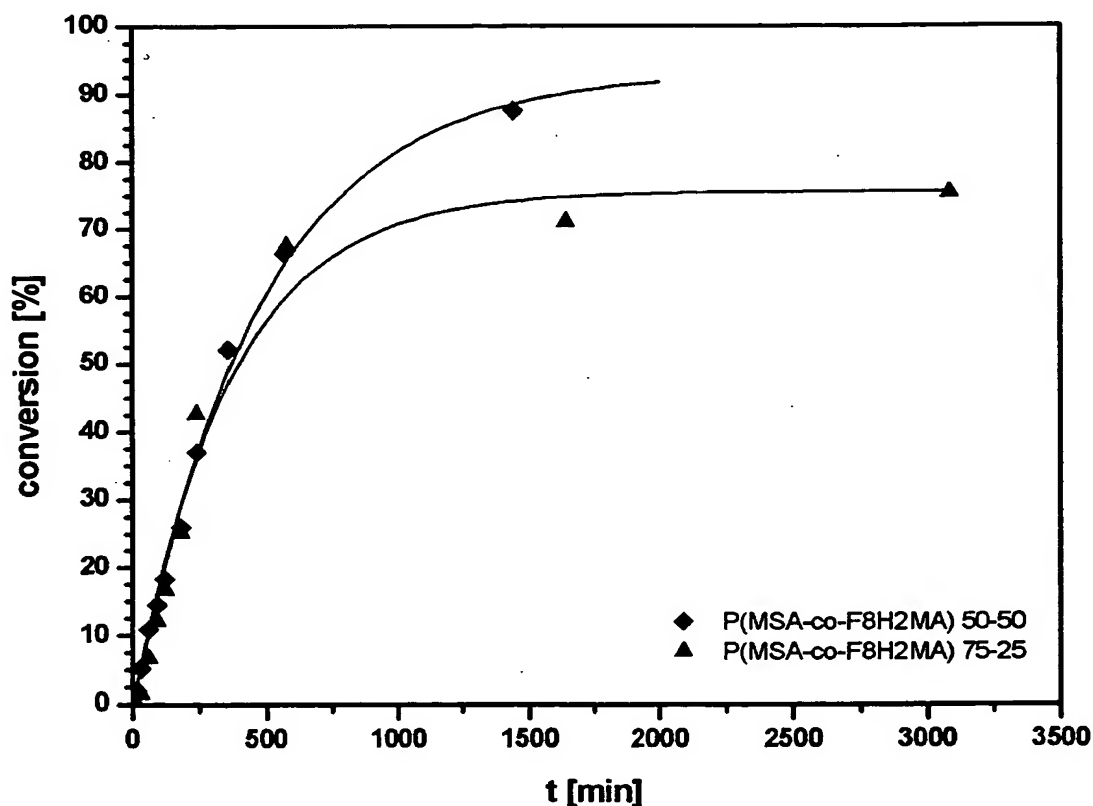


Abbildung 7: Zeit-Umsatz-Kurven für die Copolymerisation von F8H2MA und MSA

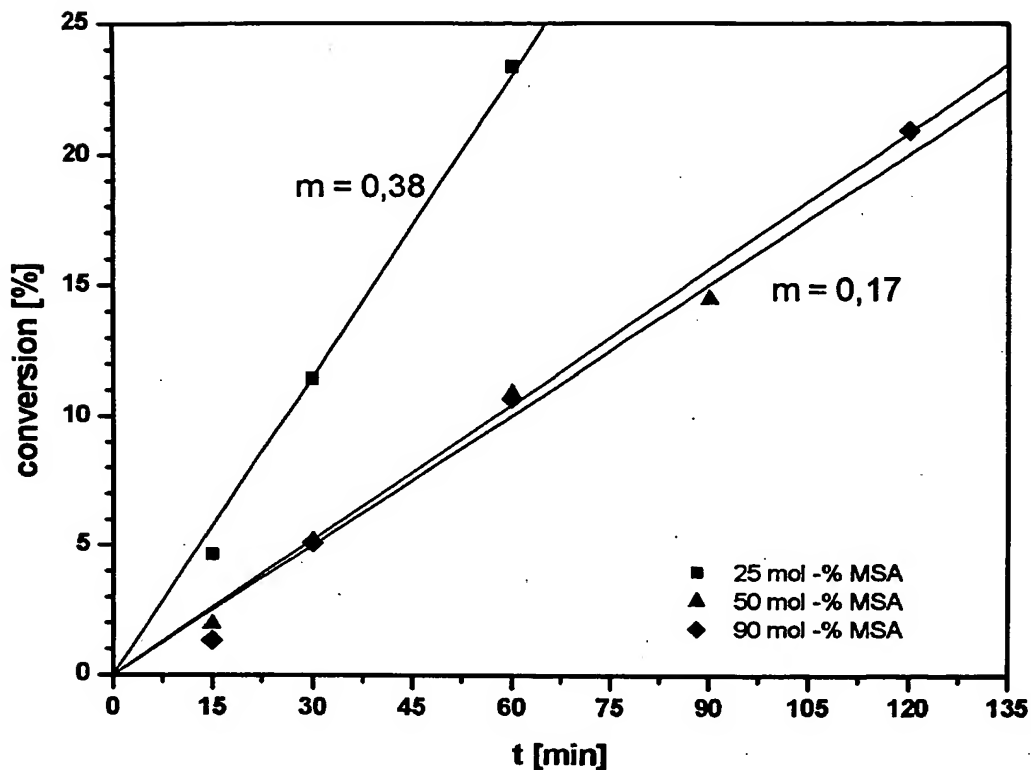


Abbildung 8: Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Ausgangszusammensetzungen der Monomere

Mit Ausnahme der Steigung bei dreifachem Überschuß an fluoriertem Methylmethacrylat ($m = 0,38$ %/min) haben alle anderen Zusammensetzungen mit mind. 50 mol-% MSA eine Steigung von 0,17 %/min. Die MSA-Zugabe senkt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Ab einem MSA-Anteil von 50 mol-% und mehr wird die MSA-Reaktivität geschwindigkeitsbestimmend.

In einem weiteren Experiment wurden Initiatorkonzentration und Lösungsmittelmenge variiert. Bei einer Verdopplung der Initiatorkonzentration steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit auf 0,25 %/min. Bei einer Erhöhung der Monomerkonzentration (bei gleicher Initiatormenge) steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit auf einen Wert von 0,30 %/min. Bei Verwendung von WAKO V-601® (Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat) als Initiator,

ergeben sich keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zu AIBN. Die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeiten liegen auch hier zwischen 0,20 %/min und 0,24 %/min.

Aus den oben ermittelten Werten lassen sich die Mengen an MSA und fluoriertem MMA berechnen, die zudosiert werden müssen, um Polymere mit konstantem MSA-Gehalt zu erhalten.

$$R_p^1 = \frac{m_o}{V} \cdot \frac{R_{p\mu}}{100\%} \cdot \frac{1}{M_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{R_p^2}{R_p^1}} \quad (3)$$

mit:

$$\frac{R_p^1}{R_p^2} = \frac{1 + r_1 \cdot \frac{f_1}{f_2}}{1 + r_2 \cdot \frac{f_2}{f_1}}$$

$m_o = m_1 + m_2$ = Gesamtmasse an eingesetzten Monomeren

V: Volumen der Monomerenlösung

$R_{p\mu}$: Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit in %/Zeit

M_i : Molmasse von Monomerem i

f_i : Molenbruch von Monomerem i in der Monomeren-Mischung

Aus (5) ergibt sich die pro Zeiteinheit verbrauchte Masse an Monomerem Δ_i zu

$$\Delta_1 = V \cdot M_1 \cdot R_p^1 \quad (4)$$

$$\Delta_2 = V \cdot M_2 \cdot R_p^2 \quad (5)$$

Die Zugabemenge an Initiator berechnet sich bei bekannter Zerfallskonstante k nach

$$\frac{dm_i}{dt} = k \cdot m_i \quad (6)$$

Die genauen Zugabemengen und Zugabegeschwindigkeiten für die Polymerisationsversuche (Tabelle 6) wurden nach Formel (3-6) errechnet, wobei mit Monomer 2 das MSA bezeichnet wird.

Versuchsvorschrift:

In einem Zweihalskolben werden AIBN, Maleinsäureanhydrid und fluoriertes Methacrylmonomeres in 15 mL eines Gemisches aus Ethylmethyleketon und fluoriertem Hilfslösemittel (1:1) gelöst. Das Lösemittel wird durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Unter Stickstoffgegenstrom wird ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht. In einem mit Septum verschlossenem Glasfläschchen werden die nach (5) und (6) berechneten Mengen an Monomer, sowie 4 mol-% AIBN in 5 mL MEK/Hilfslösemittel gelöst und entgast (s.o.). Mittels einer Spritzenpumpe wird über mehrere Stunden hinweg mit konstanter Rate zudosiert (R_{pm} siehe Tabelle 6).

Absolute Werte für die Copolymerzusammensetzung wurden mittels ^1H -NMR Analyse und CHF-Elementaranalysen bestimmt. Tabelle 6 faßt die Ergebnisse zusammen. Die durch die Elementaranalyse gewonnenen Daten stimmen sehr gut mit den erwarteten Werten überein.

Tabelle 6: Monomer-, Initiator-, Überträgereinwaagen und Ausbeuten der durchgeführten Copolymerisationen

#	Monomer	MSA [mg]	Fluor- mono- mer [mg]	R_{pi} [% min ⁻¹]	Lösungs- mittel [1:1 Gemische]	Initiator	Initiator [mg]	Überträger [mg]	Ausbeute [%]	MSA (aus Copo- Diagramm) [mol-%]	MSA (Elementar- analyse) [mol-%]	Fluor (Elementar- -analyse) [Gew.-%]
1	F8H2MA	61	1000	0,41	MEK/HFX	AIBN	16	-	59	8	3	60,37
2	F8H2MA	184	1000	0,17	MEK/HFX	AIBN	25	-	100	15	15	58,80
3	F8H2MA	553	1000	0,17	MEK/HFX	AIBN	49	-	100	28	27	56,84
4	F8H2MA	1658	1000	0,17	MEK/HFX	AIBN	123	-	94	40	48	51,89
5	F8H2MA	1658	1000	0,17	MEK/HFX	AIBN	62	-	85	40	41	53,82
6	F8H2MA	1750	1000	0,24	MEK/HFX	AIBN	123	-	100	43	49	51,58
7	F8H2MA	1658	1000	0,24	CCl ₄ /HFX	AIBN	123	CCl ₄	100	40	47	52,13
8	HFPO5MA	1000	1000	0,15	MEK/HFX	AIBN	74	-	60	40	28	59,9
9	F8H2A	568	1000	0,24	MEK/HFX	AIBN	51	-	28	28	28	58,13

Die erhaltenen Polymeren wurden mittels GPC (PSS-SDV-XL Säulen [Polymer Standard Services Mainz, 2x 8x300mm, 1x 8x50mm, Partikelgröße 5µm], Polymer Laboratories PL-ELS-1000 Detektor, in Freon gegen engverteilte Polyisoprenstandards (PSS)) hinsichtlich ihrer Molekulargewichte und hinsichtlich der Schmelz- und Glasübergangstemperaturen mit einem Perkin-Elmer DSC-7 Wärmeflußkalorimeter charakterisiert (Tabelle 7).

Tabelle 7: Molekulargewichte und Schmelzpunkte bzw. Glasübergänge der synthetisierten Fluorcopolymeren

#	Monomer	MSA (Elementar- analyse) [mol-%]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]
0	F8H2MA Homopolymer	0	8,4	14,0	1,7	-	78,0
1	F8H2MA	3	162,0	233,2	1,4	-	79,1
2	F8H2MA	15	91,7	132,4	1,4	-	92,7
3	F8H2MA	27	65,0	114,8	1,8	-	108,7
4	F8H2MA	48	- ^a	- ^a	- ^a	-	153,0
5	F8H2MA	41	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
6	F8H2MA	49	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
7	F8H2MA ^d	47	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
8	HFPO5MA	28	-	-	-	-36,3	-
9	F8H2A	28	13,1	25,3	1,9	-	84/94-

a Probe unlöslich in Freon

d Lösungsmittel bei der Polymerisation: HFX:CCl₄ = 1:1

Auch in diesem Fall nehmen die Molekulargewichte der P(F8H2MA-co-MSA) Polymere mit zunehmenden MSA-Anteil in der Reaktionslösung und damit im Polymeren ab. Eine Extrapolation der Molekulargewichtswerte für maximale MSA-Gehalte ergibt ein M_w von etwa 90.000 g/mol (siehe Abb. 9). Polymere mit einem Gehalt von 40% MSA sind nicht

mehr allein in fluorierten Lösungsmitteln (Freon-113, HFX) löslich, sondern nur noch in Gemischen mit polaren Lösungsmitteln (Aceton, MEK, THF).

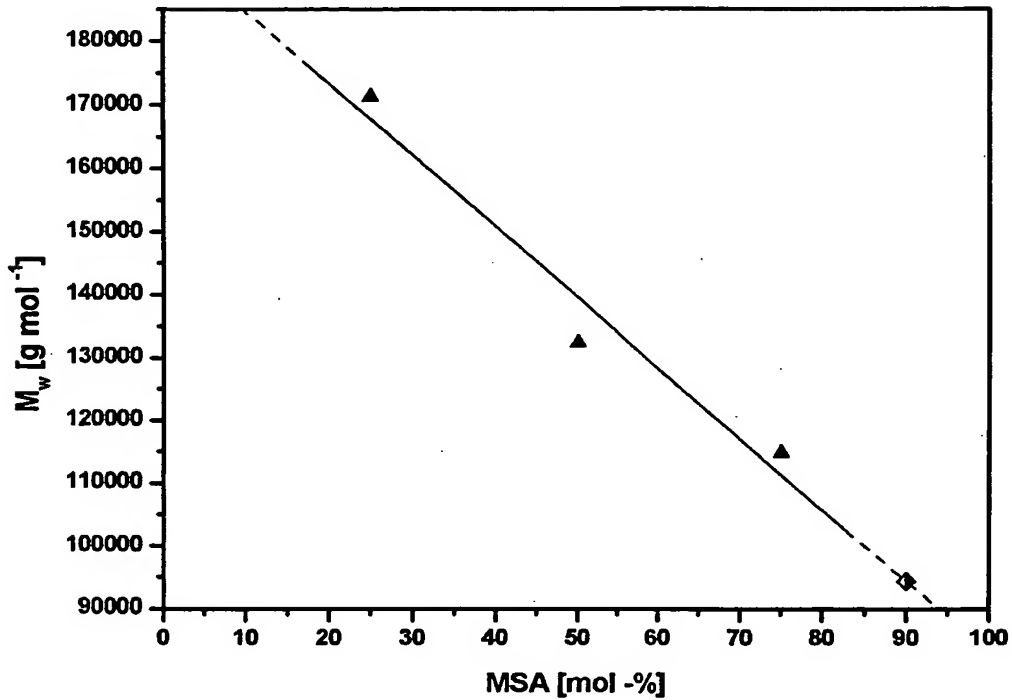


Abbildung 9: Gewichtsmittel der Molekulargewichte von Probe 1 bis 3 und extrapolierte Wert für Probe 4

Abbildung 10 faßt die Abhängigkeit der Schmelzübergänge der P(F8H2MA-co-MSA) Polymere vom MSA-Anteil graphisch zusammen. Man erkennt die deutliche Zunahme der Umwandlungstemperaturen mit zunehmendem MSA-Gehalt.

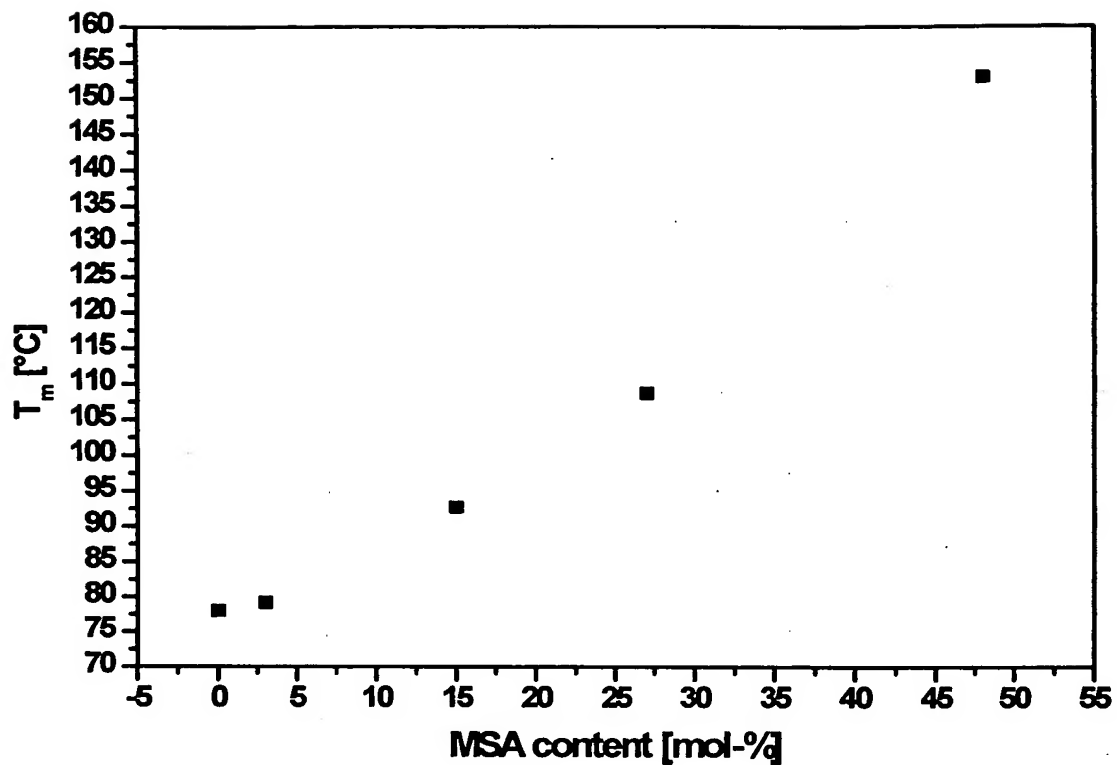
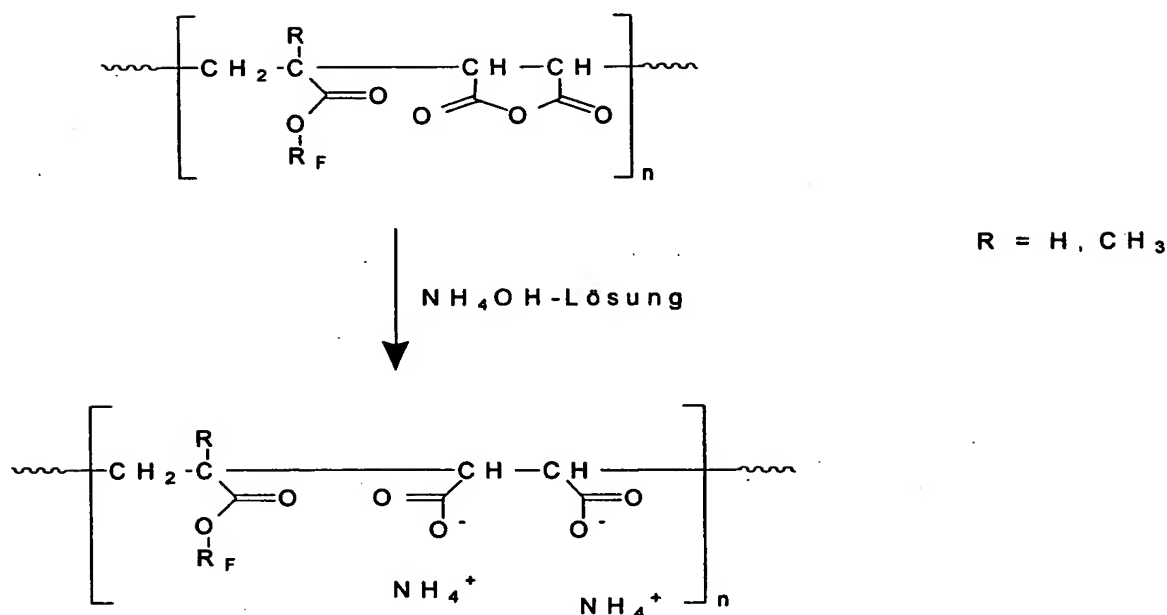


Abbildung 10: Schmelztemperaturen der P(F8H2MA-co-MSA) Polymere gegen den MSA-Anteil im Polymer

Löslichkeit und Emulgierbarkeit von P(MSA-co-F8H2MA) in Wasser

Die Copolymeren wurde durch Hydrolyse der MSA-Gruppen in wäßriger NH_4OH -Lösung aufgenommen (Tabelle 8).



Versuchsvorschrift:

Verfahren A: Um wäßrige Emulsionen von Copolymeren mit fluorierten Acrylaten- und Methacrylaten zu erzeugen, wurden die Polymerproben in einem geschlossenen Gefäß in 10 %-Ammoniaklösung bei 60°C gerührt. Anschließend wird die Mischung mit einem Ultraschallhorn ca. 20 min homogenisiert (Bandelin HD 60). Verbleibendes NH₃ wird bei 70°C im Stickstoffstrom ausgetrieben. Nach Abtrennung eines eventuell vorhandenen unlöslichen Anteils (<2 Gew.-% der Einwaage) erhält man klare, farblose Lösungen.

Verfahren B: Eine 10 Gew.-% Mischung von Probe 7 in wäßriger 10% ammonikalischer Lösung wird 4-6 Stunden bei 60°C behandelt. Anschließend wird der Ammoniak ausgetrieben und wenige Minuten bei ca. 1000 bar mit dem Emulsiflex C5 (Hersteller: Avestin) homogenisiert.

Binäre P(F8H2MA-co-MSA) Copolymerproben mit einem MSA-Gehalt >40 mol-% oder Acrylatpolymere (MSA>28 mol-%) konnten in wäßriger Ammoniaklösung oder in Wasser/Ethanol-Gemischen gelöst werden. Je nach Polymermenge (1-10 Gew.-%) erhält man klare bis opake, viskose Emulsionen. Auch trübe Proben zeigen über Tage und

Wochen hinweg keine Tendenz zur Phasentrennung. Die Darstellung derartiger, stabiler Dispersionen ohne Einsatz eines niedermolekularen Tensids ist neu (siehe Seite 3).

Tabelle 8: Lösungen/Emulsionen von Poly(F8H2MA-co-MSA) Copolymeren in Wasser nach Dispergierung in $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$

#	Copolymer [mg]	10% $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ [mg]	Ethanol [mg]	Feststoffanteil [Gew.-%]	
7	10	1990	-	0,5	klare Lösung
6	10	990	-	1	Opak
7	10	990	-	1	Klare Lösung
12	10	990	-	1	klare Lösung
7	20	980	1000	1	klare Lösung
7	20	980	-	2	opak
7	50	950	-	5	opak
7	100	900	-	10	opak/viskos
7	150	850	-	15	opak/viskos
7	200	800	-	20	Gel
7	300	700	-	30	Gel
7	400	600	-	40	Gel
16	10	990	-	1	klare Lösung
16	100	900	-	10	klares Gel

Kontaktwinkelmessungen

Dünne Filme der erfindungsgemäßen binären Copolymeren wurden für die Oberflächencharakterisierung aus einer 1 Gew.-%igen Lösung oder Emulsion in Wasser auf Glasplättchen aufgeschleudert. In allen Fällen ergaben sich klare Filme. Die Benetzbarkeit dieser Filme mit einer Reihe von n-Alkanen wurde nach der Methode des liegenden Tropfens bestimmt. Es wurde ein Goniometer G40 von Krüss, mit Temperierkammer, Videomeßsystem G1041 und PDA 10 Software verwendet. Die Werte

für die kritische Oberflächenspannung γ_c wurde mit Hilfe der Zisman-Gleichung und nach der Girafalco-Good-Fowkes-Young-Gleichung bestimmt (Tabelle 9).

Alle Polymeren besitzen extrem niedrige γ_c -Werte unter 10 mN/M. Das aus Wasser aufgetragene und getemperte Polymere erreicht nicht ganz den niedrigen Wert wie er bei Abscheidung aus einem organischen Lösungsmittel gefunden wird. Ursache ist, daß die Copolymeren bei der Abscheidung aus Wasser keinen homogenen Film bilden. Eine Verbesserung kann erzielt werden, indem die Filme einer Temperaturbehandlung unterzogen werden und durch Einführung eines dritten Comonomeren. Die letztere Lösung ermöglicht es die Glasübergangstemperatur und Schmelztemperaturen der Polymeren signifikant zu erniedrigen und so auch bei niedrigeren Temperaturen ein effektives Aufziehen der schmutz- und wasserabweisenden Schicht zu erzielen.

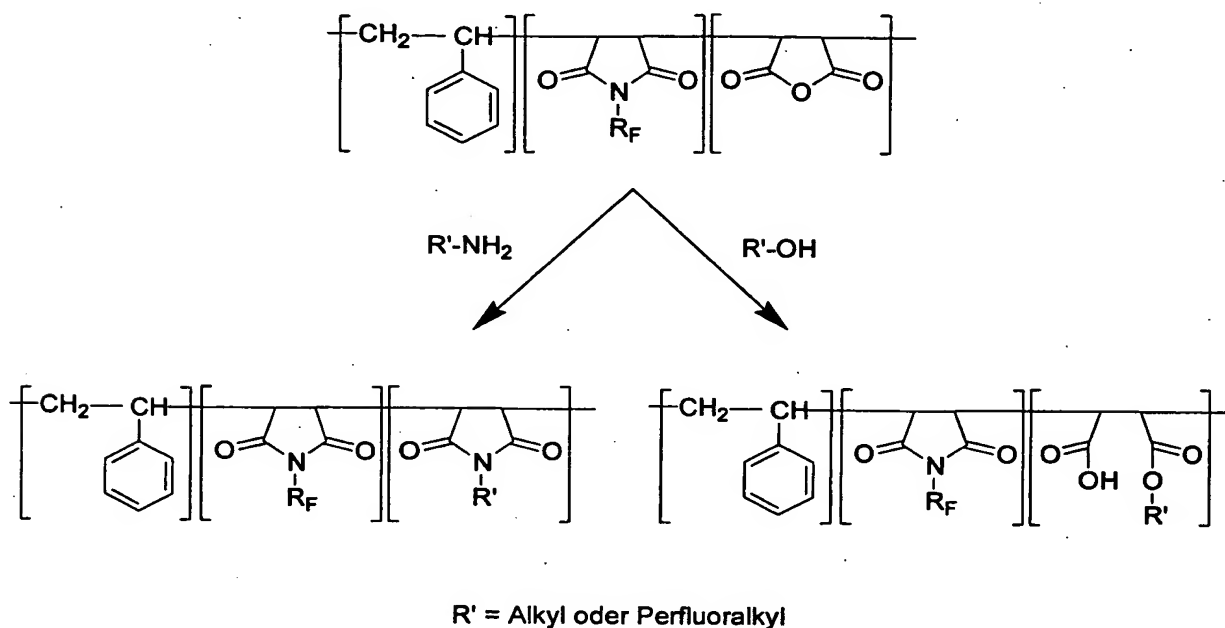
Tabelle: 9: Kritische Oberflächenspannung γ_c (nach Zisman) und dispersiver Wechselwirkungsanteil der Oberflächenenergie γ_s^D (nach GGFY), sowie die Kontaktwinkel gegen Hexadecan und Wasser

#	γ_c [mN/m]	γ_s^D [mN/m]	$\Theta_{\text{Hexadecan}}$ [Grad]	Θ_{Wasser} [Grad]	Lösemittel für Be- schichtung
0	6	9	84	119,3	HFX
1	6	10	79	-	HFX
2	6	10	78	-	HFX
3	7	10	77	-	HFX
4	8	12	74	110	HFX/THF
5 ^a	16	14	65	106	Wasser
9	8	10	80	50	Wasser

a getempert 5 Stunden bei 100°C

Einführung von Substituenten über Ester, Amide und Imide der MSA-Einheiten

Der Fluorgehalt in den Copolymeren kann weiter erhöht werden, indem ein Teil der MSA-Gruppen durch Alkohole oder Amine mit einem perfluorierten Rest verestert oder amidiert/imidiert werden.



Überraschenderweise führt dies bei kleineren Anteilen zu einer Verbesserung der Löslichkeit/Emulgierbarkeit und des Aufziehverhaltens, obwohl dabei der Anteil an hydrophilen Carbonsäure/Carboxylatgruppen reduziert wird. Eine Erklärung ergibt sich durch die Absenkung der Schmelztemperaturen und Glasübergangstemperaturen. Diese Absenkung der Glastemperaturen und verbesserte Wasseraufnahme kann auch durch Amidierung/Imidierung oder Veresterung mit nicht fluorierten Aminen und Alkoholen erreicht werden.

Materialien:

Poly(styrol-alt-maleinsäureanhydrid) (SMA) mit einem Maleinsäureanhydridgehalt von weniger als 50 mol-% sind käufliche Materialien (BASF: Dylark 132, 5,8 mol% MSA; Dylark 232 8 mol% MSA, $M_w = 90.500$; Dylark 332, 13,9% MSA, $M_w = 86.500$).

Poly(styrol-alt-maleinsäureanhydrid) (SMA-S) mit einem Maleinsäureanhydridgehalt von 50 mol-% wurden durch radikalische Polymerisation in Methylethylketon (MEK) und 3-Mercaptopropionsäure als Überträger dargestellt ($M_w=6100$, $M_w=13500$).

Versuchsvorschrift zur Amidierung von SMA mit fluorierten Aminen

In einem 250mL Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Septum werden 1g Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) (SMA) in 100mL einer Mischung aus Xylol und DMF (~4:1; abhängig vom Maleinsäureanhydridgehalt des SMA) gelöst. Nach vollständigem Lösen gibt man eine äquivalente Menge an Fluoramin (je nach Maleinsäureanhydridgehalt bzw. angestrebtem Fluorgehalt) über eine Spritze zu. Die Lösung wird für 12h bei 80°C gerührt. Es bildet sich Succinamid-Säure. Triethylamin (2-facher Überschuß) und Essigsäureanhydrid (1.5-facher Überschuß) werden über eine Spritze zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 12h bei 80°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Chloroform gelöst und in Petrolether gefällt. Das Copolymere wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 80-98%; IR (Film, cm^{-1}): 1784 (ν C=O Anhydrid); 1707 (ν C=O Imid); 1148-1242 (ν C-F).

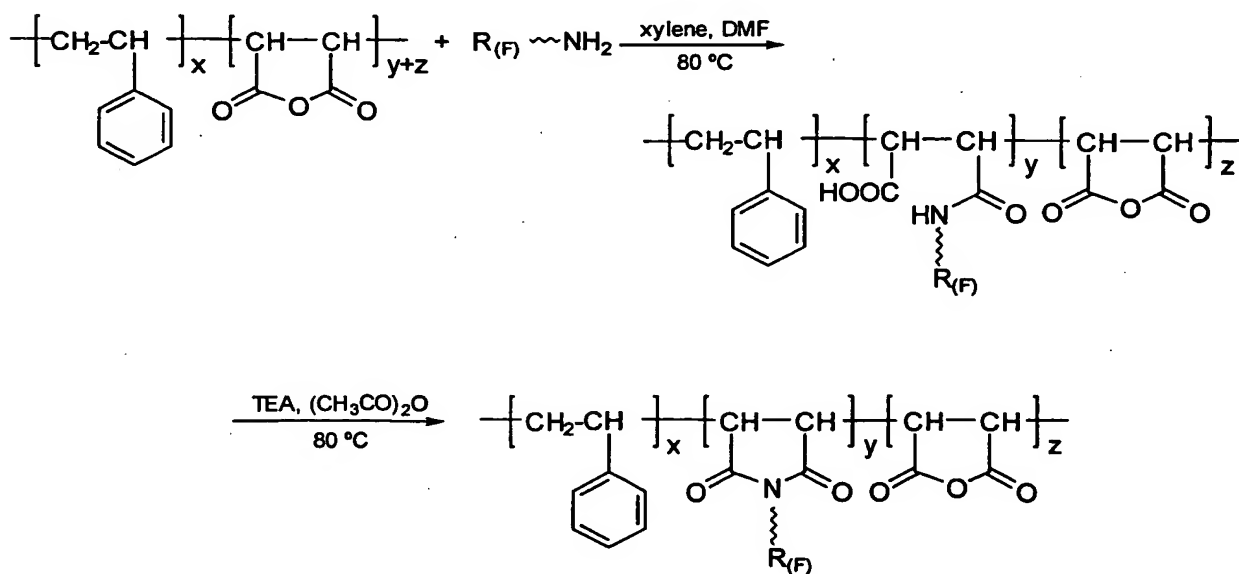
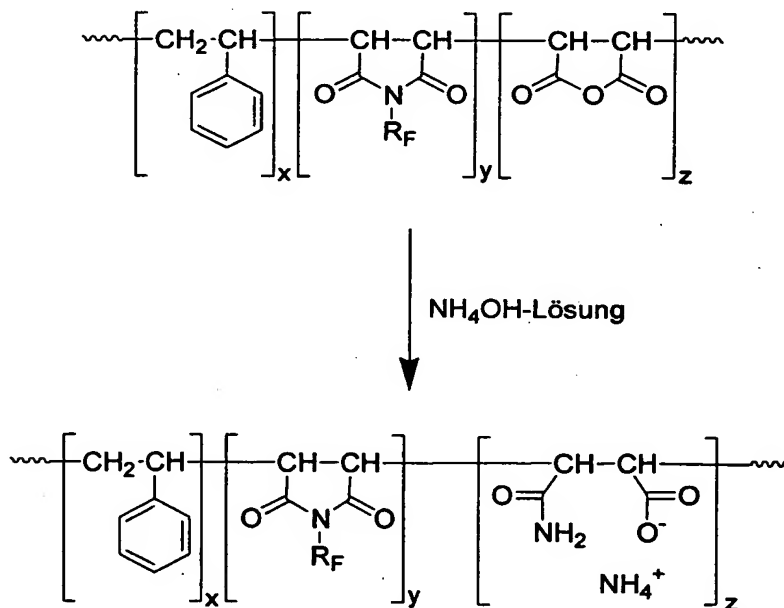


Tabelle 10: Graft-Copolymere erhalten durch partielle Imidisierung der MSA-Gruppen mit Fluoraminen

Graft-Copolymer	M _w [g/mol]	Fluorgehalt [mol-%]	Fluorgehalt [wt-%]	Rest-MSA-Gehalt [mol-%]
SMI-H2F8-5	6.110	5	13,1	45
SMI-H2F8-10	6.110	10	22,20	40
SMI-H2F8-12.5	13.500	12,5	25,78	37,5
SMI-H2F8-25	13.500	25	38,04	25
SMI- HFPO3-25	13.500	25	37,43	25
SMI-H2F8-37.5	13.500	37,5	45,22	12,5

Stabile Emulsionen von teilfluorierten SMA-Copolymeren



Teilfluorierte SMA-Copolymere mit einem Fluorgehalt von wenigstens bis zu 12.5 mol-% (z.B. SMI-H2F8-25; M_w=13.500 g/mol) können, gegebenenfalls unterstützt durch ein

Cosolvens wie Aceton oder Propylacetat, und eine Ultraschallbehandlung bei 60°C in 10 Gew.-% Ammoniakwasser emulgiert werden.

Tabelle 11: Darstellung von wäßrigen Lösungen synthetisierter fluorierter SMA

Graft-Copolymer	M _w [g/mol]	Fluorgehalt [mol-%]	Rest-MSA-Gehalt [mol-%]	Bemerkung
SMI-H2F8-5	6.110	5	45	klare Lösung
SMI-H2F8-10	6.110	10	40	klare Lösung
SMI-H2F8-12.5	13.500	12.5	37.5	klare Lösung
SMI-H2F8-25	13.500	25	25	klare Lösung
SMI- HFPO3-25	13.500	25	25	klare Lösung
SMI-H2F8-37.5	13.500	37.5	12.5	trübe

Untersuchungen der aus den erfindungsgemäßen Copolymeren erhaltenen Filmen

Für die Untersuchungen der Wasser und schmutzabweisenden Eigenschaften der behandelten Oberfläche wurden verschiedene Tests durchgeführt.

Vorbereitung der Polymerlösungen

In DC-Trennkammern (23 x 23 x 10 cm) wurden jeweils Polymerlösungen verschiedener Konzentrationen (0,1 g/L, 1 g/L, 10g/L) hergestellt. Hierzu wurde eine entsprechende Menge des Polymerpulvers in einer 1 %igen Lösung von Ammoniak in Wasser gelöst.

Reinigung der Oberflächen:

Die harten Oberflächen (Spiegel bzw. Keramikplatten) (20 x 20 cm) wurden zunächst mit etwas Spülmittel (Pril) und destilliertem Wasser gründlich gereinigt. Anschließend wurden die Oberflächen mit Ethanol abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Beregnung mit Methylenblau

Ein zur Hälfte mit einem erfindungsgemäßen Polymeren beschichteter Glasspiegel wurde durch Eintauchen in einer 0,01 %igen Methylenblau-Lösung befeuchtet. Nach Herausnehmen des Spiegels aus der Lösung und senkrechter Lagerung desselben, fand nach 30 Sekunden eine Beurteilung des Ablaufverhaltens im direkten Vergleich der beiden Spiegelhälften statt.

Haferflocken-Einbrand

10 g eines Haferflockenbreis wurden auf beschichtete Keramikplatten mit einem Pinsel möglichst gleichmäßig verteilt und für 2 h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Zur Bewertung der Schmutzabweisung wurde die Anschmutzung durch mechanisches Abkratzen entfernt und der zur Entfernung erforderliche Aufwand beurteilt.

Milch-Einbrand

Jeweils 10 g Milch (1,5 % Fett, ultrahocherhitzt, homogenisiert) wurden in 150 ml Bechergläser eingefüllt, die zuvor mit einer erfindungsgemäßen Polymerschicht versehen wurden. Die Milch-Anschmutzung wurde für 2 h im Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet. Anschließend wurde die Anschmutzung mit warmem Wasser behandelt, um deren Anhaftung auf der Oberfläche zu beurteilen.

Beschichtung von Glas- oder Keramikoberflächen

Zur Beschichtung von Oberflächen wurde einer 1 Gew. %igen Lösung eines Fluorcopolymeren in einer 1 Gew. %-igen wässrigen Ammoniaklösung hergestellt. Die Lösung wurde anschließend auf die zu beschichtende Oberfläche gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der Oberfläche abgeschieden.

Ergebnisse:

1.:

Zur Beschichtung von Glasoberflächen wurde eine 1%-ige Lösung von Fluorcopolymer 5 in 1%-igem Ammoniak hergestellt. Die Lösung wurde anschließend auf eine Glasscheibe gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch eine Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der Glasoberfläche abgeschieden. Die Polymerbeschichtung zeigte im Beregnungstest sowohl wasser- als auch ölabweisende Eigenschaften.

2.:

Eine 1 Gew.-%-ige Lösung von Fluorcopolymer 5 in 1 %-igem Ammoniak wurde hergestellt und zur Emulgierung von 0,1 Gew.-% des Fluorcopolymeren 4 eingesetzt. Die Emulsion wurde anschließend auf eine Glasscheibe gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch eine Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der Glasoberfläche abgeschieden. Die Polymerbeschichtung zeigte im Beregnungstest sowohl wasser- als auch ölabweisende Eigenschaften, die im Vergleich zu 1. weiter verbessert waren.

3.:

Zur Beschichtung von Keramikoberflächen wurde eine 1%-ige Lösung von Fluorcopolymer 5 in 1%-igem Ammoniak hergestellt. Die Lösung wurde anschließend auf eine Keramikoberfläche gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch eine Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der Keramikoberfläche abgeschieden. Ein daran anschließender Einbrenntest mit Haferflockenbrei führte zu einer schlechten Haftung des Breis auf der Keramik. Die festen, eingebrannten Haferflocken konnten durch leichte mechanische Reibung sowie durch warmes Wasser vollständig von der Oberfläche entfernt werden.

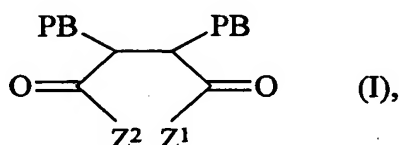
4.:

Eine 1 Gew.-%-ige Lösung von Fluorcopolymer 5 in 1 %-igem Ammoniak wurde hergestellt und zur Emulgierung von 0,1 Gew.-% des Fluorcopolymeren 4 eingesetzt. Die Lösung wurde anschließend auf eine Keramikoberfläche gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch eine Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der

Keramikoberfläche abgeschieden. Ein daran anschließender Einbrenntest mit Haferflockenbrei führte zu einer schlechten Haftung des Breis auf der Keramik. Die festen, eingebrannten Haferflocken konnten durch leichte mechanische Reibung sowie durch warmes Wasser vollständig von der Oberfläche entfernt werden. Die Wirkung war im Vergleich zu 3. weiter verbessert.

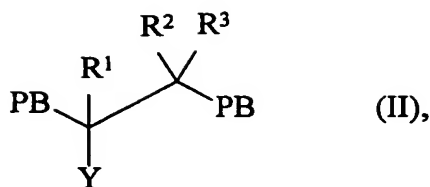
Patentansprüche

1. Fluorhaltiges Copolymeres, mindestens enthaltend ein Strukturelement der allgemeinen Formel I



worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, beide Reste Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander für OM^+ oder ON^+R_4 wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel $-(CH-CR'-O-)_mL$, worin R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und L für H, $CH_2-CR'-NR'_2$ oder $CH_2-CR'-N^+R'_3$ steht oder R für einen Aminozucker steht, oder einer der Reste Z^1 und Z^2 für OM^+ oder ON^+R_4 und der verbleibende Rest Z^1 oder Z^2 für $X-R''$ steht, wobei X für O oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder die Reste Z^1 und Z^2 zusammen für NR stehen, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel I,

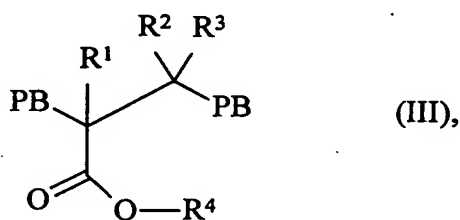
und ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



worin die Reste R^1 bis R^3 für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest mit 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel II und wobei mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I oder II im Copolymeren einen mit Fluor substituierten Rest aufweist und mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II einen Fluorsubstituenten aufweist, wenn das Copolymer ein Strukturelement der allgemeinen Formel I aufweist in dem Z^1 für OM^+ und Z^2 für OR steht, wobei R einen Fluorsubstituenten aufweist.

2. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, in dem mindestens einer der Reste Z^1 oder Z^2 für ONa^+ oder ONH_4^+ steht.
3. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, in dem einer der Reste Z^1 oder Z^2 für HN-R^4 und der verbleibende Rest für ONa^+ oder ONH_4^+ steht.
4. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, in dem die Reste Z^1 und Z^2 zusammen für NR_4 stehen.

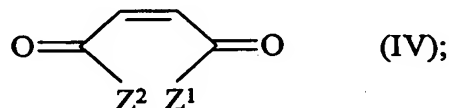
5. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 20°C eine Wasserlöslichkeit von mindestens 0,1 Gew.-% aufweist.
6. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 10 Mol-% Strukturelemente der allgemeinen Formel I aufweist.
7. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel III



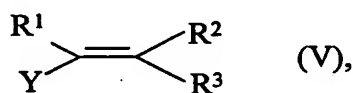
worin PB, R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannte Bedeutung aufweisen, enthält.

8. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Molekulargewicht (M_w) von mindesten 5000 g/mol aufweist.
9. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Fluorgehalt von mindestens 5 mol-% aufweist.
10. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Polydispersität von weniger als 4 aufweist.
11. Zusammensetzung, mindestens enthaltend ein Copolymeres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 und Wasser.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 0,1 Gew.-% des Copolymeren enthält.

13. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem mindestens ein Monomeres der allgemeinen Formel IV

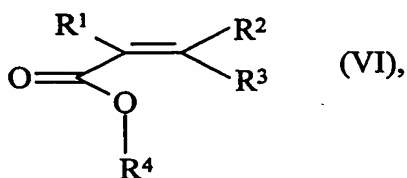


worin Z^1 und Z^2 die oben angegebene Bedeutung haben, und ein Monomeres der allgemeinen Formel V



worin R^1 , R^2 , R^3 und Y die oben genannte Bedeutung aufweisen, copolymerisiert werden, wobei die Verbindung oder die Verbindungen der allgemeinen Formel IV während der Copolymerisation im Überschuß vorliegen und die Verbindung oder die Verbindungen der allgemeinen Formel V während der Copolymerisation zugetropft werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomeres der allgemeinen Formel V eine Verbindung der allgemeinen Formel VI



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben genannte Bedeutung aufweisen, eingesetzt wird.

15. Verwendung eines Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12 oder eines gemäß einem der Ansprüche 13 oder 14 hergestellten Polymeren zur Oberflächenbehandlung.

16. Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, bei dem ein Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf eine Oberfläche aufgetragen wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere in einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 oder 12 aufgetragen wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen sich die Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit mindestens eines Copolymeren in der Oberflächenbeschichtung gegenüber seiner ursprünglichen Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit verringert.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft fluorhaltige Copolymere, wäßrige Zusammensetzungen, die derartige Copolymere enthalten sowie die Verwendung solcher Copolymeren und Zusammensetzungen zur Oberflächenbehandlung.